

Vergleichende Untersuchungen über Trägermaterialien in der Gaschromatographie

von
Otto Vitzthum
aus Nürnberg

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538102_0084

Vergleichende Untersuchungen über
Trägermaterialien in der Gaschromatographie

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich - Alexander - Universität
Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Otto Vitzthum

aus Nürnberg



Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1964

Dekan : Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. O. Dann



Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1960
bis Mai 1964 im Institut für Organische Chemie der
Universität Erlangen - Nürnberg angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Hesse,

danke ich herzlich sowohl für seine Unterstützung
und seine wertvollen Anregungen als auch für das
dieser Arbeit stets entgegengebrachte Interesse.

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung	1
Problemstellung	3
Die gaschromatographische Apparatur	4
Zur Theorie der Gaschromatographie	6
Die Form der Banden im Chromatogramm	8
Trägermaterialien für die Gaschromatographie	17
Vergleich einiger Trägermaterialien für die Gasverteilungschromatographie	25
Bestimmung der katalytischen Aktivität	29
Messung der spezifischen Adsorption	31
Trennung niederer aliphatischer Amine	38
Schreibkreide	40
Aluminiumoxid	44
Zusammenfassung	51
Nichtporöse Träger	52
Zusammenfassung	65
Gaschromatographiegeräte	66
Trärgase	66
Trennsäulen	67
Mikrophotographische Aufnahmen	68
Messung der spezifischen Oberflächen	68
Aufarbeitung der Schreibkreide	69
Anätzen von Quarzsand	70
Literaturverzeichnis	72

E i n l e i t u n g .

Die Problematik der Analyse von komplexen Stoffgemischen, welche häufig in der Biochemie, der Naturstoff- oder Petrochemie zu untersuchen sind, erforderte neue Trennverfahren, die den herkömmlichen Methoden wie Destillation, Kristallisation, Sublimation etc. überlegen sind. Als besonders geeignet erwies sich die auf dem chromatographischen Prinzip von Tswett beruhende **G a s c h r o m a t o g r a p h i e**. Sie gestattet für unzerstört verdampfbare Substanzen eine Trennung im Mengenbereich von 10^{-15} bis 10 Gramm bei **e i n e m** Durchlauf, und eine Erkennung der einzelnen Komponenten bis herab in den ppb-Konzentrationsbereich (ppb, "parts per billion" = 10^{-7} %). Alle anorganischen und organischen Stoffe mit einem definierten Siedepunkt zwischen 0° und 500° C und die verdampfbaren Endprodukte oder Derivate zersetzlicher Substanzen lassen sich damit qualitativ und quantitativ erfassen.

Die chromatographische Auftrennung eines Substanzgemisches erfolgt beim Durchschicken durch eine Säule, die mit der stationären Phase gefüllt ist. Diese kann ein festes Adsorptionsmittel sein; sie kann aber auch aus einem inerten Trägermaterial bestehen, auf dem eine flüssige Phase aufgetragen ist, welche mit dem Stoffgemisch die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts ermöglicht. Man unterscheidet demnach zwischen Adsorptions- und Verteilungschromatographie. Den Substanztransport durch die Säule übernimmt die **m o b i l e** Phase. Bei der Tswettschen Säulenchromatographie ist sie eine Flüssigkeit, bei der Gaschromatographie ein Gas, welches als Schlepp- oder Trägergas bezeichnet wird. Daraus lassen sich die vier

wichtigen chromatographischen Verfahren kombinieren: Gas-Adsorptionschromatographie (GSC = "gas-solid-chromatography"), Gas-Verteilungschromatographie (GLC = "gas-liquid-chromatography"), Flüssig-Adsorptionschromatographie (LSC = "liquid-solid-chromatography") und Flüssig-Verteilungschromatographie (LLC = "liquid-liquid-chromatography").

Gibt man das Substanzgemisch kontinuierlich auf, ohne zusätzliche mobile Phase, so spricht man von Frontaltechnik. Mischt man der mobilen Phase eine Substanz bei, die in der Säule stärker adsorbiert wird als die zu trennenden Komponenten, so erhält man die Verdrängungstechnik. Hat die mobile Phase keine merkliche „Affinität“ zum stationären Träger, so erfolgt die Stofftrennung nach der Eluiertechnik. Letzteres ist das allein gebräuchliche Verfahren in der Gaschromatographie: die einzelnen Komponenten des Gemisches erleiden eine selektive Verzögerung durch die stationäre Phase und bewegen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in der Säule. Es bilden sich wandernde Konzentrationszonen, die nach ihrem Austritt am Säulenende mit Hilfe eines Detektors als „Banden“ angezeigt werden.

Da es sich bei Trennprozessen wie Destillation oder Gegenstromverteilung ebenso um die Bildung von Zweiphasensystemen handelt, möge hier zur Gegenüberstellung die für chromatographische Verfahren gültige Begriffsdefinition von Keulemans¹⁾ angeführt werden: „Die Chromatographie ist eine physikalische Trennmethode, in der die zu trennenden Komponenten auf zwei Phasen verteilt werden, von denen die eine, die stationäre Phase, in einer Säule gelagert ist und eine große Oberfläche besitzt, während die andere, die mobile Phase, die Säule durchläuft.“

Die Anwendung der Adsorption zur Trennung und Analyse von technischen Gasgemischen beschrieb Schuftan²⁾ vor ca. 30 Jahren. Nach der Eluierungsmethode wurden Substanzgemische mit Hilfe der isothermen Gasadsorptionschromatographie zuerst von Hesse³⁾ 4) und Mitarbeitern 1941 getrennt. Destillativ nicht trennbare Substanzpaare wie Cyclohexan-Benzol konnten hierbei an Silicagel präparativ aufgetrennt werden. 10 Jahre nach Entwicklung der Flüssig-Verteilungschromatographie führten Martin und James⁵⁾ diese Methodik 1952 in der Gaschromatographie ein, die als Gasverteilungschromatographie große Bedeutung erlangte.

Problemstellung.

Bei der GLC setzt man im Idealfall voraus, daß sich das Trägermaterial, das die flüssige Phase aufnimmt, am chromatographischen Prozeß nicht beteiligt. Es gibt jedoch keinen völlig inerten Träger. Die Folge ist, daß dessen Restadsorptionsaktivität einen Einfluß auf die Form der Eluierkurve nehmen kann. Dies macht sich besonders bei der Chromatographie stark polarer Substanzen (Amine, Alkohole etc.) bemerkbar. Für den Lösungsvorgang der Substanz in der flüssigen Phase gilt meistens eine lineare Isotherme; gemäß einer nichtliniaren Isotherme erfolgt die zu berücksichtigende Adsorption an der Oberfläche des Trägermaterials. Es resultiert eine asymmetrische Bandenform; dies nennt man „tailing“ (Schwanzbildung). Das „tailing“ ist umso ausgeprägter, je größer die Restadsorptionsaktivität des Trägermaterials ist. Asymmetrische Banden erlauben keine saubere Substanztrennung und erschweren die quantitative Auswertung.

In dieser Arbeit werden vergleichende Untersuchungen über die wichtigsten Trägermaterialien durchgeführt. Für die Gasverteilungschromatographie von niederen aliphatischen Aminen, die wegen ihrer Polarität starke Tailing-Effekte geben, werden neue Trägersubstanzen getestet. Ferner soll ein Beitrag zur Untersuchung nichtporöser Träger wie Seesand und die von Littlewood⁶⁾ eingeführten Glaskügelchen geleistet werden, deren Bedeutung in der GLC in letzter Zeit rasch zunahm. Die geringe Belegungsmöglichkeit mit stationärer Phase (maximal 1 %) gibt stark verkürzte Retentionszeiten und erlaubt die Durchführung gaschromatographischer Trennungen geringer Probemengen bei substanzschonenden Temperaturen von 100 - 200° C unter ihrem Siedepunkt und trotzdem vernünftigen Analysenzeiten.¹⁰⁾

Die gaschromatographische Apparatur.

Der prinzipielle Aufbau eines Gaschromatographen sei in Abb. 1 kurz skizziert. Das Trägergas wird mit dem Feinreguliertventil auf gleichbleibende Strömungsgeschwindigkeit eingestellt; diese läßt sich am Ende der Apparatur mit Hilfe eines Seifenblasen-Strömungsmessers ermitteln. - Die durch eine Gummidichtung in das unter Druck stehende System am beheizten Einspritzblock injizierte Substanzprobe wird dort rasch verdampft und mit Hilfe des Trägergases durch die Säule gespült. Nach dem Austritt aus der Säule werden die

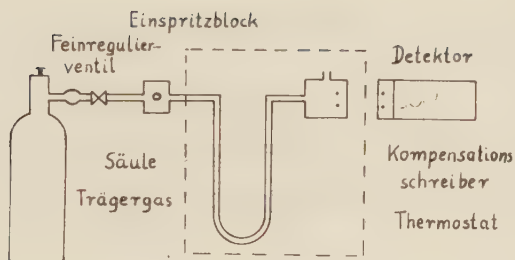


Abb. 1 Aufbau eines Gaschromatographen.

Komponenten in einem Differentialdetektor erfaßt und mit Hilfe eines gekoppelten Kompensationsschreibers registriert. Benutzt man einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor, so benötigt man 2 Durchflußzellen, eine Meßzelle und eine von reinem Trägergas durchspülte Vergleichszelle, da Absolutmessungen der Wärmeleitfähigkeit schwierig sind.

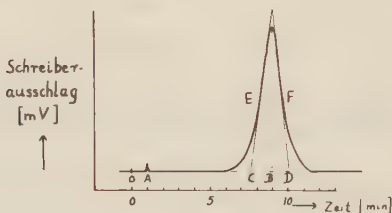
Beim Flammenionisationsdetektor (FID) werden die Substanzen in einer kleinen Knallgasflamme verbrannt; es bilden sich thermische Ionen, die in einem angelegten Spannungsfeld einen Ionenstrom ausbilden, der nach Verstärkung registriert werden kann. Mit dem FID hat man einen hochempfindlichen Detektor zur Verfügung, der noch die Erkennung von 10^{-11} g Substanz gestattet.

Als Detektoren wurden bei den Messungen sowohl Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (Thermistor- bzw. Hitzdrahtdetektor in den Geräten Modell 116 der Fa. Perkin Elmer), als auch ein Flammenionisationsdetektor (im Compact-Gaschromatograph der Fa. Research Specialties & Co.) benutzt.

Zur Theorie der Gaschromatographie.

Nomenklatur:

Die Zeit, die von der Substanzaufgabe bis zum Erscheinen des Bandenmaximums im Registriergerät verstreicht, nennt man die Rückhalte- oder Retentionszeit t_R . (Abb. 2)



Abbs. 2 Form eines Chromatogramms.

Zur Eliminierung der Strömungsgeschwindigkeit F_c [ml/min] multipliziert man diese mit der Retentionszeit und erhält das Retentionsvolumen V_R :

$$V_R = t_R \cdot F_c \quad (1)$$

Erfolgt bei 0 die Substanzaufgabe, so gibt OA das Totvolumen der Säule an; soviel Zeit benötigt ein Inertgas (Luft), um vom Einspritzblock zum Detektor zu gelangen. AB gibt dann das effektive Retentionsvolumen an:

$$V_{\text{eff}} = V_R - V_{\text{Luft}} \quad (2)$$

Da das Trägergas kompressibel ist, muß für größeren Druckabfall

längs einer Säule ein Druckkorrekturfaktor f eingeführt werden; Martin und James⁵⁾ gaben ihm folgende Form:

$$f = \frac{3 \left[\frac{p_1}{p_2} + 1 \right]}{2 \left[\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 + \frac{p_1}{p_2} + 1 \right]} \quad (3)$$

Hierbei bedeutet p_1 den Einlaßdruck und p_2 den Auslaßdruck der Säule, gemessen in atm. abs.

Wir benutzten einen erweiterten Druckkorrekturfaktor f' , der für großen Druckabfall bei kurzen Trennsäulen empfohlen wird⁷⁾:

$$f' = \frac{3 \left[\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 + \frac{p_1}{p_2} + 1 \right]}{2 \left[\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^3 + \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 + \frac{p_1}{p_2} + 1 \right]} \quad (4)$$

Der Druckabfall nimmt mit abnehmender Korngröße des Trägermaterials naturgemäß zu.

Das druckkorrigierte, effektive Retentionsvolumen ist dann

$$V_{\text{eff}}^p = t_{\text{eff}} \cdot F_c \cdot f' \quad (5)$$

Es wird gelegentlich auch als Nettoretentionsvolumen bezeichnet.

Bezieht man V_{eff}^p pro Gramm stationärer Phase in der Säule bei 0°C , so erhält man das spezifische Retentionsvolumen V_g

$$V_g = \frac{V_{\text{eff}}^p \cdot 273}{w \cdot T} \quad \left[\text{ml/g} \right] \quad (6)$$

T ist die Säulentemperatur in $^\circ \text{K}$, w das Gewicht der stationären Phase, worunter man in der GLC die stationäre

Flüssigkeit und in der GSC den aktiven Träger versteht.

In Analogie zu anderen Verteilungsprozessen wird die Trennungswirksamkeit der GLC-Säulen ausgedrückt durch die Höhe eines theoretischen Bodens HETP ("height equivalent of a theoretical plate") oder durch die Trennstufenzahl n

$$n = \frac{L}{\text{HETP}} \quad (7)$$

L stellt die Säulenlänge in Zentimetern dar.

Die theoretische Bodenhöhe läßt sich aus dem Chromatogramm entnehmen, als Maß für die Bandenverbreiterung im Verhältnis zur Verweilzeit einer Substanz in der Säule:

$$n = 16 \left(\frac{OB}{CD} \right) \quad (8)$$

Zweckmäßiger und rascher läßt sich n nach folgender Formel ermitteln:

$$n = 8 \ln 2 \left(\frac{OB}{EF} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{OB}{EF} \right)^2 \quad (9)$$

OB ist der Schnittpunktsabstand der Wendetangenten mit der Nulllinie; EF stellt die Bandenbreite in halber Höhe dar. Nach Littlewood⁶⁾ soll Formel (9) bis zu 10 % niedrigere Werte ergeben.

Die Form der Banden im Chromatogramm:

Symmetrische Banden erhält man immer, wenn die Verteilungsisotherme eine gerade Linie darstellt, als Folge eines konstanten Verteilungskoeffizienten k (Abb. 3).

$$k = \frac{\text{Konzentration des Stoffes } i \text{ in der stat. Phase}}{\text{Konzentration des Stoffes } i \text{ in der Gasphase}}$$

$$k = \frac{i^{\text{cSt}}}{i^{\text{cG}}} \quad (10)$$

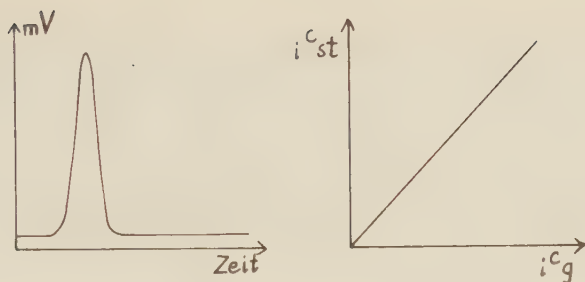


Abb. 3 Form der Verteilungsisotherme und der entsprechenden Bande im Chromatogramm.

Eine Verzerrung der symmetrischen Gaußkurven erhält man bei nichtlinearen Verteilungsisothermen. Asymmetrische Kurven setzen die Trennwirksamkeit einer Säule herab und erschweren die quantitative Auswertung.

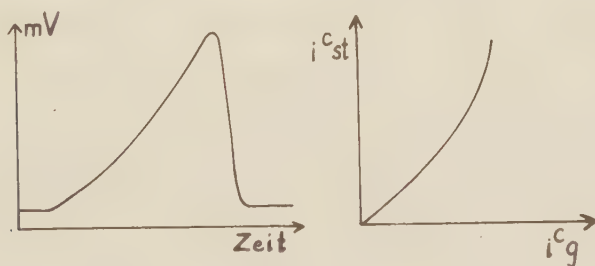


Abb. 4

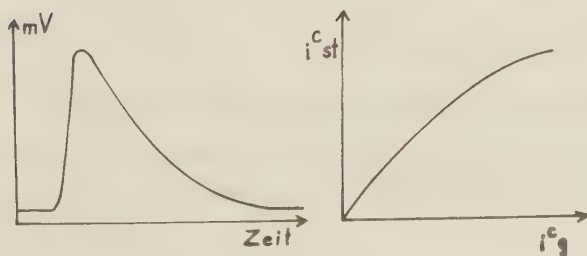


Abb. 5

Für eine ideale Lösung einer flüchtigen, gelösten Substanz in einem nichtflüchtigen Lösungsmittel gilt das Raoult'sche Gesetz:

$$p = \gamma p^0 x \quad (11)$$

wobei p der Partialdampfdruck über der Lösung, p^0 der Dampfdruck der reinen gelösten Substanz, x ihr Molenbruch und γ der Aktivitätskoeffizient, der hier gleich 1 sein muß, ist. Abb. 4 und Abb. 5 zeigen Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz ($\gamma \neq 1$): eine positive Abweichung ($\gamma > 1$) ergibt eine Bande mit flachem Anstieg und steiler Rückfront (Abb. 4); eine negative Abweichung ($\gamma < 1$) bewirkt eine Bande mit steiler Vorderfront und ausgeprägtem "tailing" (Abb. 5).

Da es sich in der GLC meist um verdünnte Lösungen der Substanz in der stationären Flüssigkeit handelt, gilt das Henry'sche Gesetz, wonach der Partialdruck der gelösten Substanz ihrem Molenbruch proportional ist; das würde symmetrische Eluierkurven bedeuten; daß trotzdem, vor allem für polare Substanzen, in der GLC ein "tailing" beobachtet wird, ist eine Folge der störenden Restadsorptionsaktivität des festen Trägermaterials.

Die Praxis zeigt, daß zu große Probemengen ebenfalls unsymmetrische Banden liefern. In der Substanzzone auf der Säule bildet sich ein Temperaturgradient⁷⁾ aus, da an der Vorderfront, infolge des Übergangs der Moleküle aus der Gas- in die flüssige Phase, Wärme frei wird und an der Rückfront, infolge Verdampfung, Wärme verbraucht wird.

Bei der GSC sind die Adsorptionsisothermen stark gekrümmt (Adsorptionsgesetze von Langmuir, Freundlich).

Die Banden zeigen starkes "tailing" (Abb. 5).

Die differentiellen Adsorptionswärmen sind von der Belegungs-
dichte - also der bereits adsorbierten Substanzmenge auf dem
Adsorbenten - abhängig; das bedeutet, daß die Retentionszei-
ten für unterschiedliche Probengrößen verschieden sind (Abb.6).

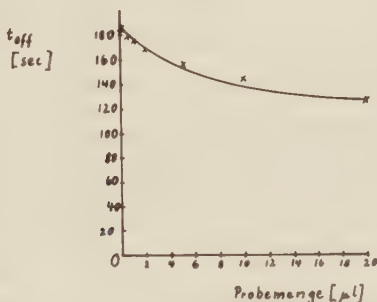


Abb. 6

Abnahme der Retentionszeit mit zunehmender Proben-
größe von Cyclohexan an 1m neutr. Al_2O_3 Akt.I
Temp. $200^{\circ}C$, 40 ml He/min. Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Mengenunabhängige, konstante differentielle Adsorptions-
wärmen, und damit symmetrische Banden, erhält man erst bei
höheren Temperaturen. Als Beispiele werden in Abb. 7 Cyclo-
hexanbanden gezeigt, die bei $140^{\circ}C$ bzw. $200^{\circ}C$ an basischem
Aluminiumoxid Aktivität I^{+}) erhalten wurden. In Analogie dazu
nehmen die Adsorptionsisobaren mit steigender Temperatur ab.¹¹⁾
Daß im Vergleich zur GLC, die normalerweise ein Arbeiten bei
Temperaturen knapp unterhalb des Siedepunktes der Proben ge-
stattet - hier so hohe Eluiertemperaturen erforderlich sind,
+) Fa. Woelm, Eschwege

hängt damit zusammen, daß die Lösung der Komponenten in der flüssigen Phase mit wesentlich geringerer Wärmetönung verläuft als die Adsorption an einer festen aktiven Oberfläche.

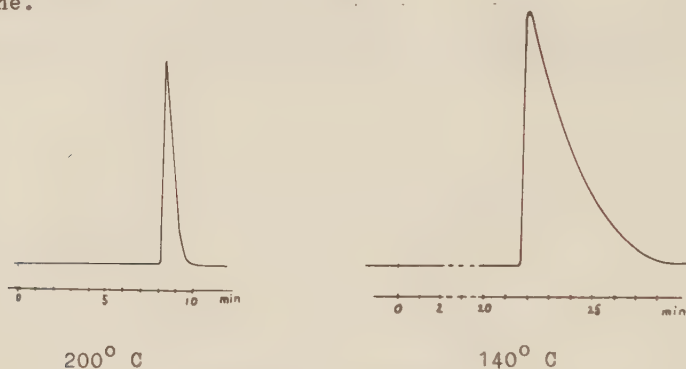


Abb. 7

Unterschiede der Bandenform für Cyclohexan
bei 140° und 200° C an bas. Al_2O_3 Akt. I.
Säulenlänge: 200 cm, 22 bzw. 18 ml He/min.

Um die spezifische Wirkung der Restadsorptionsaktivität in der GLC besser zu erkennen, sei hier etwas näher auf aktive Träger eingegangen.

Bei Adsorbenten mit polarem Gitter wie Aluminiumoxid und Kieselgel wird die Aktivität verursacht durch die große Oberfläche mit ihren Gitterbaustellen - an Kanten, Spitzen und Bruchstellen liegen Ionen frei - und ihren Gitterstörungen; Spurenverunreinigungen können einen entscheidenden Einfluß haben. Polare Moleküle mit der Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, werden an aktivem Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) irreversibel adsorbiert (Chemisorption). Eine Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindung beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultiert nach Eucken⁸⁾ aus der Unterbesetzung der Kristallgitterplätze. Nur 8/9 der für Metallionen in Frage kommenden

Gitterplätze sind belegt. An den Gitterfehlstellen ist das von den umgebenden Sauerstoffionen herrührende negative Feld sehr groß und vermag Wasserstoffatome stärker zu polarisieren als das elektrostatische Feld der Sauerstoffatome gewöhnlicher Hydroxylgruppen. Kohlenwasserstoffe und schwach polare Dämpfe (Aromaten, Olefine) werden an γ - Al_2O_3 nur physikalisch adsorbiert. Die spezifisch stärkere Adsorption von aromatischen und ungesättigten Verbindungen ist auf die Polarisierung der π -Elektronen zurückzuführen. Zwischen Adsorptionsaffinität und Polarität bei Adsorptiv und aktivem Träger mit großer spezifischer Oberfläche besteht ein Zusammenhang. Adsorbiert polares Aluminiumoxid ($\text{DK} \sim 12$) einerseits bevorzugt polare Substanzen, so werden andererseits an unpolaren Adsorbenten, wie Aktivkohle, besonders stark Kohlenwasserstoffe ($\text{DK} \lesssim 2$) festgehalten.

Als Beispiele sollen die Retentionsprofile für Cyclohexan und Benzol an basischem, neutralem und saurem Al_2O_3 , Akt. I, diskutiert werden. In Abb. 8 ist das in der GSC übliche spezifische Retentionsvolumen U_g aufgetragen; es ist das Netto-retentionsvolumen oder druckkorrigierte, effektive Retentionsvolumen - bezogen auf 1 Gramm aktiven Träger bei Säulentemperatur:

$$U_g = \frac{V_{\text{eff}}^p}{w} \quad (12)$$

Die spezifischen Retentionsvolumina nehmen vom basischen zum sauren Al_2O_3 - für Benzol in stärkerem Maße als für Cyclohexan - zu. Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu bieten,

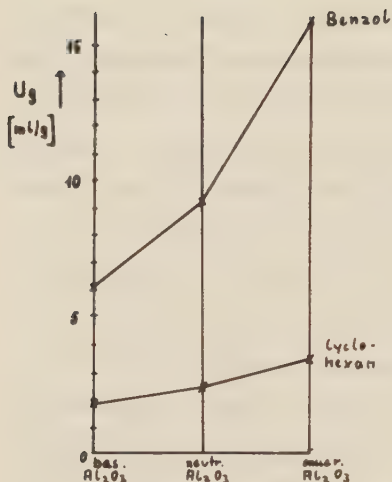


Abb. 8
Spezifisches Retentions-
volumen U_g von Benzol und
Cyclohexan an basischem,
neutralem und saurem Al_2O_3 ,
Akt. I bei 200° C.

sollen die Oberflächen der drei Aluminiumoxide einbezogen werden. Die Messungen von Engelbrecht⁹⁾ ergaben:

basisches Al_2O_3 , Akt. I⁺): 104,5 m²/g
neutrales Al_2O_3 , Akt. I⁺): 98 m²/g
saures Al_2O_3 , Akt. I⁺): 119,5 m²/g

In Abb. 9 ist U_a das Nettoretentionsvolumen, bezogen auf 1 Quadratmeter aktiver Trägeroberfläche bei Säulentemperatur, aufgetragen:

$$U_a = \frac{V_{eff}^p}{a}$$

(a = spezifische Oberfläche des aktiven Trägers in m²/g)

Die relativ stärker zunehmende Retention für Benzol gegenüber Cyclohexan vom basischen zum sauren Al_2O_3 , muß auf den schwach basischen Charakter des Aromaten zurückgeführt werden.

Kiselev¹²⁾ deutet die ähnlich größere Adsorption von Benzol

an aktivem Silicagel als Folge der Wechselwirkungskräfte zwischen den π -Elektronen des Benzols und den freistehenden OH-Gruppen.

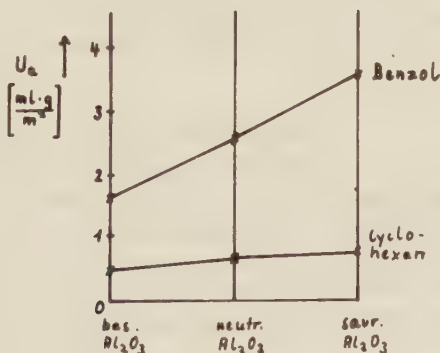


Abb. 9

Pro Quadratmeter bezogenes Nettoretentionsvolumen U_a von Benzol und Cyclohexan an bas., neutr. und saurem Al_2O_3 , Akt. I, bei 200°C .

Vergleicht man Abb. 8 mit Abb. 9, so erkennt man, daß die Oberfläche des aktiven Trägers einer der Faktoren ist, welche die Verweilzeit der Substanzen in der Säule bestimmen.

Die Asymmetrie (A_s) einer Bande kann man folgendermaßen angeben (Abb. 10): die Senkrechte vom Bandenmaximum auf die Nulllinie teilt die in halber Höhe zu ziehende Bandenbreite in zwei Strecken EM und MF; den Quotienten MF/EM ($= A_s$) kann man als Maß für die Asymmetrie betrachten. Für symmetrische Banden gilt $A_s = 1$ und für Banden mit „tailing“ $A_s > 1$.— Abb. 11 zeigt das Asymmetrieprofil für n-Pentan, Cyclohexan und Benzol bei 140°C beziehungsweise bei 200°C an den drei Aluminiumoxiden. Maximale Asymmetrie wird am sauren Al_2O_3 erhalten,

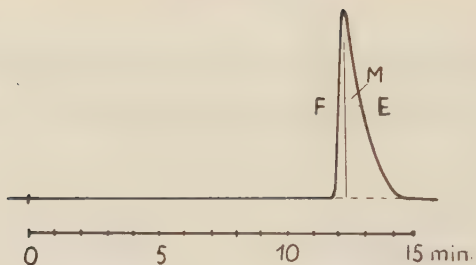


Abb. 10

Cyclohexan, 1 μ l, saures Al_2O_3 , Akt. I, 200° C
22 ml He/min, As = 3,3, Säulenlänge 1 m.

welches auch die größte spezifische Oberfläche besitzt.
Nicht zur Vergrößerung der Asymmetrie scheint dagegen die
lockere Adduktbildung: „basisches“ Benzol - saures Al_2O_3
beizutragen.

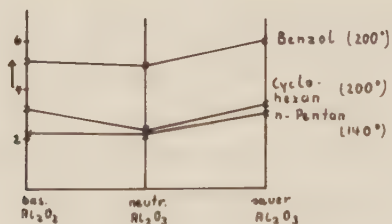


Abb. 11

Asymmetrie der Cyclohexan-Benzol- und n-Pentanbanden
bei 200° bzw. 140° C an bas., neutr. und
saurem Aluminiumoxid.

Trägermaterialien für die Gaschromatographie.

In der Gasverteilungschromatographie soll das zur Aufnahme der stationären flüssigen Phase bestimmte Trägermaterial möglichst inert sein. Es soll mit den zu trennenden Substanzen nicht in chemischer oder physikalischer Wechselwirkung stehen.

Zweckmäßig dürfte eine Einteilung in p o r ö s e und n i c h t p o r ö s e Träger sein.

Zu den porösen Trägern mit einer Oberfläche von $0,5 - 20 \text{ m}^2/\text{g}$ gehören Kieselgur⁵⁾, entstanden aus den Kieselsäureskeletten von Diatomeen, Sterchamol¹³⁾, ein Kieselgur-Tongemenge (engl. "firebrick") und der unpolare Träger, poröses Teflon.^{14) 15) 16)}

Sie können teilweise bis zu 40 % flüssiger Phase aufsaugen, ohne daß ein Zusammenklumpen der Teilchen eintritt. Nichtporöse Träger mit einer Oberfläche kleiner als $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, sind Glaskügelchen⁶⁾, Stahlwendeln¹⁷⁾, Kochsalz¹⁸⁾ etc. Diese erlauben wegen ihrer kleinen Oberfläche nur eine Imprägnierung bis ca. 1 % flüssiger Phase.

Die üblichen Korngrößen für Träger bewegen sich zwischen $0,05 \text{ mm}$ und $0,4 \text{ mm}$; für optimale Trennungen ist jeweils ein enger Siebbereich, z. B. $0,20 - 0,25 \text{ mm}$, wünschenswert. Die Trennleistung nimmt zu mit kleiner werdenden Korngrößen; jedoch ist es dann wieder schwierig, einheitliche Säulenpackungen zu erzielen.

Die polaren Träger sind nicht so inert, wie es wünschenswert wäre. Man findet, besonders bei geringem Imprägnierungsgrad, an unpolaren stationären Phasen für polare Substanzen störendes "tailing", Abhängigkeit der Retentionszeit von der Probengröße und Inversionen in der Eluierfolge

der Komponenten für unterschiedliche Mengen Imprägnierflüssigkeit - Effekte, die in bekannter Weise auch bei der GSC zu beobachten sind.

Verantwortlich hierfür sind:

- 1) Aktive Zentren an der Oberfläche,
- 2) Enge, tiefe Poren mit langen Diffusionswegen,
- 3) Salzbildung mit dem Trägermaterial an dessen Oberfläche.

Welcher Art sind die aktiven Zentren und welche Kräfte bewirken die Adsorption?

Die Adsorptionskräfte reichen von schwachen van der Waals-Kräften bis zu starken Bindungskräften. Man kann nach Cassidy¹⁹⁾ die Adsorptionskräfte entsprechend den Änderungen der freien Energie einteilen; so werden durch van der Waals-Kräfte geringe Änderungen, durch Wasserstoffbrückenbindungen entsprechend größere Änderungen hervorgerufen.

Die Natur der aktiven Zentren ist nicht ganz geklärt; man macht hierfür verantwortlich:

- 1a) Freie Hydroxylgruppen: $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}} - \text{OH}^{20-22)}$; sie ermöglichen Wasserstoffbrückenbindungen, stehen nach Kiselev¹²⁾ in Wechselwirkung mit aromatischen π -Elektronen und geben mit Basen Salze.
- 1b) Die Siloxangruppierung $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-$ (Wasserstoffakzeptor) vermag mit Wasserstoffdonatoren Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Eine größere Rolle spielen jedoch die durch die Silanolgruppen hervorgerufenen Wasserstoffbrückenbindungen.²³⁾

- 1c) Metallionenfehlstellen im Gitter oder durch Kristallstruktur bedingte Ballungsorte von Sauerstoffionen an der Trägeroberfläche vermögen Hydroxylverbindungen irreversibel zu adsorbieren (Chemisorption).
- 1d) Gitterbaufehler, scharfe Kanten, Ecken und Spitzen befinden sich in einem energetisch höheren Zustand.
- 1e) Fremdionen an der Trägeroberfläche.⁵⁸⁾ Deren Einfluß ist jedoch nach Brandt²⁹⁾ zu vernachlässigen; nicht zu vernachlässigen ist dagegen ihr Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit des Trägers.

Zur Beseitigung der aktiven Zentren werden folgende Wege eingeschlagen: chemische Modifizierung der Oberfläche zur Eliminierung der Hydroxylgruppen, physikalisches „Verkleben“ mit polaren Verbindungen („tailing reducer“), Sintern, Entfernen der Fremdionen durch Auskochen mit Säuren.

Folgende Methoden sind in der Literatur angegeben:

Vorbehandlung des Trägers mit KOH²⁴⁾ 25) oder Soda²⁶⁾ bewirkt eine teilweise Unterdrückung der aktiven Zentren ($-\overset{|}{\text{Si}}-\text{O}-\text{Na}$). Bentonit²⁷⁾ 28), ein stark quellender Ton,

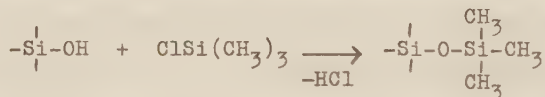
dessen Hauptbestandteil das wasserhaltige Aluminiumsilicat Montmorillonit ist, wurde in sein Alkylammoniumsalz übergeführt. („Bentone 34“ = Dimethyloctadecylammoniumbentonit).

Eine teilweise Desaktivierung mit Armeen SD (Gemisch primärer aliphatischer C_{16} - C_{18} Amine) erhalten Brandt²⁹⁾ und Urone.³⁰⁾ Die Silanolgruppe läßt sich mit Diazomethan²⁰⁾ 31) verestern zu $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{O}-\text{CH}_3$. Diese Gruppe ist jedoch leicht hydrolysierbar; nicht dagegen ihre Ester mit höheren Alkoholen.

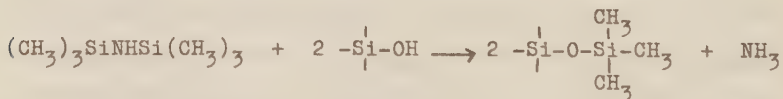
Deuel³²⁾ stellte sie dar durch Umsetzen von Silicagel mit Thionylchlorid zum Silicagelchlorid und Weiterreaktion mit Alkohol:



Stabiler als die Alkoxy- sind die Alkylderivate.³³⁾ Das hierfür zuerst vorgeschlagene Dimethyldichlorsilan³⁴⁾ - 36) ist als bifunktionelle Verbindung nicht ideal; reagiert nur ein Chloratom, so bleibt eine polare Gruppe zurück; die Reaktion beider Chloratome erfordert eine glückliche Verteilung der OH-Gruppen auf der Oberfläche. Günstig ist das von Kiselev³⁷⁾ eingeführte Trimethylchlorsilan (TMCS). Er behandelt das Trägermaterial hydrothermal, um eine Vermehrung der OH-Gruppen zu bekommen, und erhält nach dem Umsatz mit TMCS eine dichte Bedeckung der Trägersoberfläche mit hydrophoben Trimethylsilylresten; sie sind thermisch stabil bis 350° C.



Starke Verbreitung findet die Behandlung mit Hexamethyldisilazan (HMDS)³⁸⁾:



Es reagieren auch Hydroxylgruppen von Al und Fe.

Eine separate Vorbehandlung des Trägers mit HMDS erübrigt sich, wenn man dieses, das flüchtig ist, auf die Säule im GC aufgibt und die Reaktion in situ stattfinden läßt.³⁹⁾ 40) Perrett und Purnell⁴¹⁾ schlossen aus der hierbei freiwerdenden Menge Ammoniak auf die Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen. Sie fanden an Sil-O-Cel, einer amerikanischen Kieselgursorte für Gaschromatographie, 4×10^{19} OH-Gruppen /m²;

die pro OH-Gruppe entfallende Fläche ist demnach $2,6 \text{ \AA}^2$. Die Si-O-Bindungslänge im SiO_2 ⁴²⁾ beträgt $1,6 \text{ \AA}$; das besagt, daß die Oberfläche ziemlich dicht mit OH-Gruppen besetzt ist. Ashley⁴³⁾ behandelte die Oberfläche mit dem wasserabstoßenden Mittel Quilon, einer Komplexverbindung aus Stearinsäure und basischem Chromchlorid; es bildet sich eine -Si-O-Cr-O-R Oberfläche, die hydrophob und paraffinischer Natur ist. Ein ähnliches Hydrophobiermittel, in dem statt Stearinsäure Methacrylsäure enthalten ist, schlug Guillemain⁴⁴⁾ vor. Andere Glas-Siliconisiermittel beschreiben Brandt²⁹⁾ und Dal Nogare.⁴⁵⁾

Durch thermische Behandlung lassen sich Hydroxylgruppen abspalten.²⁹⁾ Dies geschieht allerdings erst oberhalb von 700° , da vorher ab 200° nur physikalisch adsorbiertes Wasser entfernt wird; im letzteren Fall werden die OH-Gruppen noch besser freigelegt, was einen Anstieg der Restadsorptionsaktivität zur Folge hat. In umgekehrter Weise hat Knight⁴⁶⁾ diesen Effekt ausgenützt; er hat das Trägergas mit Wasserdampf gesättigt.

„Tailing-reducer“ vermögen bis zu einem gewissen Grad die physikalische Abdeckung der aktiven Zentren herbeizuführen. Es sind oberflächenaktive Stoffe mit einem unpolaren und einem stark polaren Molekülende, welches an der Oberfläche haftet, oder Verbindungen mit gleichmäßig polarem Molekül, die dann auf der Oberfläche eine gewisse Orientierung erfahren. Dies ist auch der Fall bei polaren Trennflüssigkeiten, die nur ein geringes „tailing“ geben. James und Martin⁵⁾ nahmen für die Trennung flüchtiger Fettsäuren eine Vorbehandlung von Kieselgur mit Stearinsäure vor;

Bayer^{47) 48)} empfiehlt den Zusatz von 1 - 2 % Natriumcapronat. 0,2 % Antischäummittel wie Span 20 und Span 80, Monoester höherer ungesättigter Dicarbonsäuren mit Monoanhydrosorbit empfehlen Harva⁴⁹⁾ und Averill.⁵⁰⁾ Auch geringe Mengen der Korrosionsinhibitoren n-Lauroyliminodiessigsäure oder Alkaterge T (ein schwach kationisches, hochmolekulares Amin) erweisen sich als brauchbar. Sie lassen sich sogar als „tailing-reducer“ in Kapillarsäulen verwenden. - Johns⁵¹⁾ hat Polyäthylenglycole (PÄG) neben Aminen und Fettsäuren erprobt. Bohemen und Purnell³⁸⁾ empfehlen Vorbehandlung mit HMDS und Zugabe von 0,1 % PÄG des Molekulargewichts 400. Wie Dörrscheidt⁵²⁾ zeigen konnte, sind zur Unterdrückung der Restadsorption am Träger, je nach Kieselgursorte, 6 - 10 % PÄG 1500 oder 10 - 12 % Polypropylen-glycol erforderlich. Größenordnungsmäßig damit übereinstimmende Ergebnisse erhielt Killmann⁵³⁾, der eine Mehrschichtenadsorption von PÄG an Glas aus Lösung beobachtete. Der Aufbau der ersten Schicht erfolgt unabhängig von Temperatur und Lösungsmittel und dürfte zur Absättigung der Adsorptionskapazität der Glasoberfläche beitragen. Vilkas⁵⁴⁾ konnte die Isomerisierung von β -Pinen unterdrücken durch Abdecken der aktiven (sauren) Zentren mit Polyäthylenglycol. Janak¹⁴⁾ überzieht die Oberfläche mit 2 % Epoxydharz und erhält ein Material, das bis 100° C verwendbar ist. Um ein „tailing“ bei Barbituraten zu unterdrücken, trägt Cieplinski⁵⁵⁾ auf HMDS behandeltes Material 0,75 % Empol 1018 dimer, ein Gemisch dimerer und trimerer C₁₈ Fettsäuren, auf. Ebenso wurden THEED (Tetrahydroxyäthyläthylendiamin) und Polyvinylpyrrolidon⁵⁶⁾ (1 %) als Desaktivierungsmittel verwendet.

Nur eine 10%ige Verbesserung der Asymmetrie von Alkoholbanden erhielten Ormerod und Scott⁵⁷⁾ durch einen metallischen Überzug (Silber, Gold). Die Herabsetzung des Fremdionengehaltes (Fe, Al), wodurch Isomerisierung, Zersetzung etc. katalysiert werden können, geschieht durch längeres Kochen mit Säuren und Laugen.⁵⁸⁾

Homogene Oberflächen, ohne energetisch bevorzugte Orte, hat man bei Glaskügelchen, Kapillarsäulen und dem „multi-kapillaren“ System in Säulen gezogener und belegbarer Glasfäden.⁵⁹⁾ Um homogenere Oberflächen für Kieselgur zu bekommen und enge Poren zu verschließen, ist eine thermische Behandlung erforderlich. Wie Shapiro²³⁾ an Silicagel finden konnte, bricht Wasser bei höherer Temperatur die O-Si-O-Si-O Gruppierungen auf und bildet Silanolgruppen. Auf diese Weise wird unterhalb 700° eine Wanderung von Oberflächenmolekülen aus thermodynamisch instabilen in stabilere Positionen möglich. Oberhalb 700° tritt echtes Sintern ein, wobei benachbarte Silanolgruppen unter Wasseraustritt zur Siloxangruppierung zusammentreten; chemisorbiertes Wasser wird entfernt, kleine Poren verschwinden. Kiselev⁶⁰⁾ fand bei Silicagel nach hydrothermaler Behandlung (20 Stunden bei 350°) einen viermal größeren mittleren Porendurchmesser. Vom Porendurchmesser hängt die Aufsaugkapazität des Trägers für die stationäre, flüssige Phase ab. Enge, lange Poren halten die Substanzen zu lange zurück. Wie Baker⁶²⁾ zeigen konnte, werden beim Imprägnieren mit Flüssigkeit zuerst die kleinsten Poren gefüllt. Huber⁶¹⁾ erhielt gute Ergebnisse, indem er Sterchamol 100 Stunden lang auf 1150° erhitzte; hierbei sank das Porenvolumen von 0,5 auf 0,11 ccm/g. Das Trägermaterial zeichnete

sich durch einheitliche Oberflächenstruktur und geringe Adsorption aus. Es können bis zu 10 % flüssiger Phase aufgetragen werden. Ähnliche Ergebnisse erhielt Brandt²⁹⁾ bei 48-stündigem Erhitzen auf 900° C. Blanderer⁶³⁾ fand bei längerem Erhitzen auf 1350° ein Ansteigen des Porenmaximums von 0,6 μ auf 3,5 μ . Leibnitz und Schröter⁶⁴⁾ stellten kugeliges Trägermaterial durch Aufbaugranulation aus feinkörnigem Kieselgur her. Mechanische Festigkeit bekam dieses Material durch achtstündiges Erhitzen auf 940° C.

Die im Handel erhältlichen Träger sind meist unbehandeltes Kieselgur und Schamotttemehl (Sterchamol, „firebrick“). Geringe Adsorptionseigenschaften zeigen die englischen und amerikanischen Sorten Embacel⁺), Celite, Chromosorb⁺⁺⁾. Chromosorb P wird bei 870° calciniert; es hat eine rosa Farbe als Folge komplexer Oxide. Das weiße Chromosorb W wird mit 3 % Sodazusatz, ebenfalls bei 870° C, calciniert. Die rote Form Chromosorb R enthält mehr Nickel als Chromosorb P.

In folgender Tabelle seien einige Eigenschaften von Sterchamol, Chromosorb P und Chromosorb W zusammengefaßt:

+) May & Baker Ltd., Dagenham, England

++) Johns Manville Corp., Manville NJ.

Tabelle I:

Eigenschaften verschiedener Trägermaterialien:

Eigenschaften	Sterchamol ⁶³⁾	Chromosorb P ⁴⁵⁾	Chromosorb W ⁴⁵⁾
Gehalt an	%	%	%
SiO ₂	82	90,6	88,9
Al ₂ O ₃	8	4,4	4,0
Fe ₂ O ₃	5	1,6	1,6
Alkali und Erdalkalioxide	3 - 5	2	4,8
Porenmaximum	ca. 0,6	ca. 0,6	ca. 3,5
Porenvolumen	0,5 ccm/g	1,15 ccm/g	2,8 ccm/g
Oberflächen	4 - 10 m ² /g	4 - 6 m ² /g	1 - 3,5 m ² /g
Farbe	rot	rosa	weiß

Vergleich einiger Trägermaterialien für die GLC.

Die vier wichtigsten Trägertypen sollen auf ihre katalytische Aktivität und ihre spezifische Adsorption gegenüber verschiedenen Substanzklassen getestet werden. Die getesteten Korngrößen, sowie ihre Packungsdichte, sind in Tabelle II angegeben:

Tabelle II:

Träger	[mm] Korngröße	[g/100 ccm] Packungsdichte
Kieselgur ^{+))}	0,20 - 0,30	44
Chromosorb R ⁺⁺⁾	0,25 - 0,50	40
Teflon ⁺⁺⁾	0,25 - 0,35	72
Glaskügelchen ⁺⁺⁺⁾	0,20 - 0,25	192

Mikroskopische Aufnahmen des Korns zeigen die Abb. 12 - 16 in 44-facher natürlicher Vergrößerung bei schräger seitlicher Beleuchtung:



Abb. 12
Kieselgur



Abb. 13
Chromosorb R

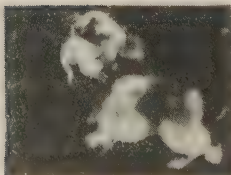


Abb. 14
Teflon



Abb. 15
Sterchamol

+) Fa. Merck Darmstadt

++) bezogen von Fa. Perkin Elmer & Co., Überlingen

+++) Glaswerke Wertheim



Abb. 16
Glaskügelchen

Die uneinheitlichste Makrostruktur zeigt poröses Teflon (Abb. 14), mit dem eine homogene Säulenpackung nur schwer zu erreichen ist. Über die Abhängigkeit der Trennstufenhöhe HETP von der Form der Trägerteilchen und anderen Eigenschaften der Füllung einer GLC-Säule gibt die van Deemter-Gleichung⁶⁵⁾ Auskunft; sie lautet in ihrer einfachsten Form:

$$\text{HETP} = A + B/u + C \cdot u$$

$$A = 2 \lambda \cdot d_p$$

d_p = Teilchendurchmesser

λ = Maß für die Unregelmäßigkeit der Packung

B = Maß für die Longitudinaldiffusion in der Säule

C kennzeichnet den Stoffaustauschwiderstand zwischen den Phasen

u = Trägergasgeschwindigkeit

Man erkennt, daß eine Verschlechterung der Trennleistung einer Gasverteilungssäule (Zunahme von HETP) für größer werdendes λ oder d_p eintritt. Stückiges oder unregelmäßig geformtes Trägermaterial zwingt die Moleküle verschiedenen lange Wege in der Säule zurückzulegen (Bandenverbreiterung). Verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten der Substanz sind auf unterschiedliche Porendurchmesser zurückzuführen. Ideale Verhältnisse in dieser Beziehung liegen bei den Glaskügelchen (Abb. 16) vor. Ihr Nachteil ist die geringe Imprägnierbarkeit mit flüssiger Phase, da keine Poren vorhanden sind.

Kieselgur (Abb. 12) hat eine günstigere stückige Form als Chromosorb R (Abb. 13) bzw. Sterchamol (Abb. 15) und trägt im allgemeinen weniger zur Wirrlage einer Säulenpackung bei.

Abb. 17 und Abb. 18 zeigen die Dünnschliffaufnahmen⁺⁾ von Kieselgur und Chromosorb R; die Schliffdicke beträgt 0,02 mm. Man erkennt deutlich innere Hohlräume und Kanäle.

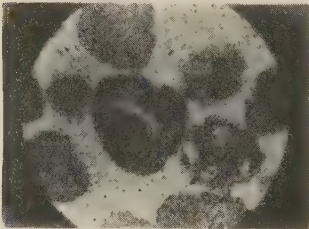


Abb. 17

Dünnschliffaufnahme von
Kieselgur; Schliffdicke
20 μ , 56-fache natürliche
Vergrößerung.

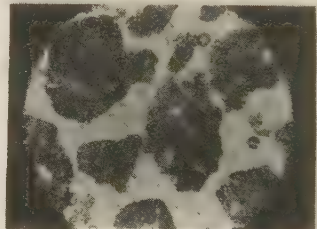


Abb. 18

Dünnschliffaufnahme von
Chromosorb R; Schliffdicke
20 μ , 56-fache natürliche
Vergrößerung.

Da die praktische Auflösung des Mikroskops bei 1 - 2 μ liegt, lassen sich bestenfalls Makroporen $< 2 \mu$ erkennen. Auffallend ist wiederum die einheitlichere, kugelige Form des Kieselgurs im Vergleich zu Chromosorb R.

⁺⁾ Für die Anfertigung der Dünnschliffe sind wir
Herrn Dr. Streit, geologisches Institut Köln,
zu großem Dank verpflichtet.

Bestimmung der katalytischen Aktivität.

Zur Untersuchung der katalytischen Wirksamkeit des Trägers gibt es verschiedene Methoden:

Lukas⁶⁶⁾ nahm als Maß für die katalytische Aktivität die Umwandlung von α -Pinen in β -Pinen auf der Säule; er trennte präparativ gaschromatographisch auf und erbrachte den Nachweis IR-spektroskopisch. So fand er z. B. geringe Mengen β -Pinen an Kieselgur.

Wir testeten nach einer anderen Methode von May and Baker⁶⁷⁾: Man heizt die mit blankem Trägermaterial gefüllte Säule auf 185° C und schickt eine 1 μ l Probe von Cyclohexanol hindurch. Die im Gaschromatogramm erhaltene Bande sollte scharf und einheitlich sein; breite oder stufenförmige Banden deuten auf katalytische Zersetzung hin. - In angegebener Weise prüften wir unsere Träger in Glassäulen (100 x 0,6 cm) bei 185° C und einer einheitlichen Trägergasgeschwindigkeit von 20 ml He/min. Um große Aktivität, bzw. deren völligen Ausschluß zu demonstrieren, gaben wir Cyclohexanol einerseits auf eine kurze Aluminiumoxidsäule (Al_2O_3 neutral, Akt. I, Säulendimension : 15 x 0,4 cm) und andererseits auf eine leere Säule (Abb. 24). An Al_2O_3 (Abb. 19) tritt bei dieser Temperatur völlige Zersetzung ein. Chromosorb R (Abb. 20) und Kieselgur (Abb. 21) zeigen in dieser Reihenfolge abnehmende katalytische Aktivität. Erwartungsgemäß gleich null ist die katalytische Aktivität am unpolaren Teflon (Abb. 22). Teflon besitzt keine aktiven Zentren, zeigt jedoch starke Retention für unpolare Substanzen. An Glaskügelchen (Abb. 23) wurde keine merkliche Wirksamkeit gefunden.

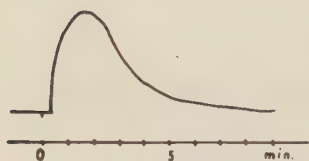


Abb. 19
basisches Al_2O_3

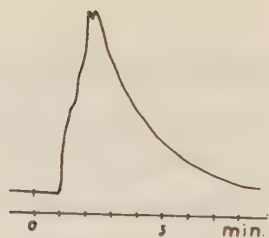


Abb. 20
Chromosorb R

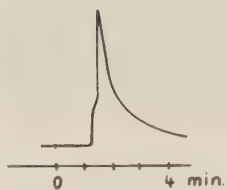


Abb. 21
Kieselgur

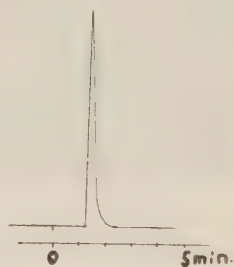


Abb. 22
Teflon



Abb. 23
Glaskügelchen



Abb. 24
(leere Säule)

Messung der spezifischen Adsorption.

Um die Tailing-Effekte besser zu erkennen, soll die spezifische Adsorption von Substanzen an unbelegten Trägern verglichen werden. Bens⁶⁸⁾ maß die Retentionszeiten von verschiedenen Substanzen bei unterschiedlichen Temperaturen an GC-22 Super Support, einer amerikanischen Kieselgursorte, an Glaskügelchen und Tide - einem kommerziellen Waschmittel, bestehend aus Alkylarylsulfonaten, Laurylsulfat, Natriumsulfat, Phosphaten und Silicaten - dessen petrolätherlösliche Komponenten extrahiert wurden.

Trägt man die Retentionswerte zweier Träger für jeweils gleiche Säulentemperaturen gegeneinander auf, so erhält man Gerade, deren Lage angibt, welcher Träger die betreffende Substanz stärker adsorbiert; die Steigung der Geraden bringt die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskräfte zum Ausdruck.

An Kieselgur, Chromosorb R, Teflon und Glaskügelchen wurden die effektiven Retentionsvolumina von n-Pentan, n-Hexan, 2,4-Dimethylpentan, 1-Hexen, Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Essigester, Aceton, Äthanol, Methanol und Wasser bei 60°, 80° und 100° C bestimmt. Diese Substanzen wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: ein Querschnitt des Polaritätenspektrums soll die spezifischen Adsorptionseigenschaften der Träger aufzeigen; niedriger Siedepunkt der Komponenten in Verbindung mit geringer Menge aufgegebener Substanz (2×10^{-4} ml), verhindert die Kondensation auf dem Träger, wodurch eine Verfälschung der Resultate eintreten würde. Wir verwendeten

100 x 0,8 cm lange Glassäulen; die Werte für die Trägergasströmung lagen bei 20 ml He/min.; für rasch eluierende Substanzen wurde die Papiervorschubgeschwindigkeit des Schreibers von 1 cm/min auf 4 cm/min erhöht. Die Papiervorschubgenauigkeit wurde vorher mit einer Stoppuhr kontrolliert; die Ablesegenauigkeit betrug $\pm 0,01$ min.

Es wurden nicht alle Retentionswerte erhalten, da manche Substanzen mit dem Inertgas eluierten, andere dagegen auf der Säule verblieben; teilweise konnten diese erst durch noch polarere Komponenten eluiert werden; im Chromatogramm machte sich dies als Doppelbande - eine der eigentlichen Bande aufgesetzte „Schulter“ - bemerkbar, die zur fälschlichen Annahme einer Zersetzung Anlaß geben kann.

Dieser Effekt wurde z. B. beobachtet beim Einspritzen von Essigester auf Äther, oder Äthanol hinter Essigester. Man kann sich davon vergewissern, indem man die nämliche Substanz nochmals aufgibt; dann darf nur eine Bande auftreten. Der Logarithmus der Retentionsvolumina ist der inversen absoluten Temperatur proportional.⁶⁹⁾ In den Abb. 25 - 28 sind die $\log V_{\text{eff}}$ -Werte auf der Ordinate und die $10^4/T$ -Werte auf der Abszisse aufgetragen. - An den sauerstoffhaltigen Trägern (Abb. 25 - 27) haben die polaren Verbindungen die größten Retentionszeiten; beim Teflon (Abb. 28) ist es umgekehrt; die polarsten (Alkohole, Wasser) werden hier am frühesten eluiert. Bemerkenswert sind die langen Retentionszeiten von Tetrachlorkohlenstoff und Essigester. Sowohl an polaren Trägern als auch am unpolaren Teflon wird Benzol länger als Cyclohexan zurückgehalten.

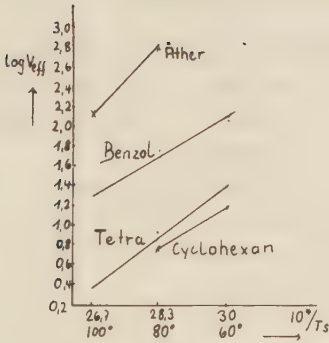


Abb. 25
Temperaturabhängigkeit
der $\log V_{\text{eff}}$ -Werte an
Chromosorb R.

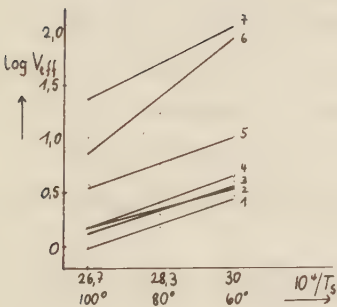


Abb. 26
 $\log V_{\text{eff}}$ -Werte an
Kieselgur;
1) Cyclohexan
2) Tetrachlorkohlenstoff
3) 2,4-Dimethylpentan
4) 1-Hexen 5) Benzol
6) Äther 7) Methanol.

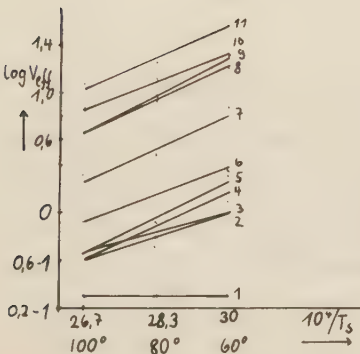


Abb. 27
 $\log V_{\text{eff}}$ -Werte an
Glaskügelchen;
1) n-Pentan
2) Tetrachlorkohlenstoff
3) Cyclohexan
4) 2,4-Dimethylpentan
5) 1-Hexen 6) Benzol
7) Äther 8) Aceton
9) Äthanol 10) Essigester
11) Methanol.

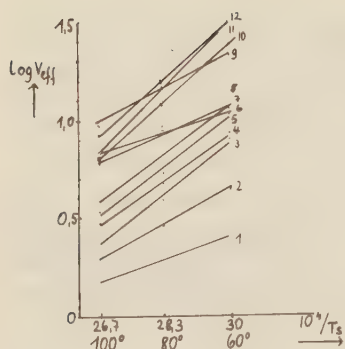


Abb. 28

$\log V_{\text{eff}}$ -Werte an Teflon;

- | | |
|-------------------------|---------------|
| 1) Methanol | 2) Äthanol |
| 3) Wasser | 4) Aceton |
| 5) Äther | 6) Cyclohexan |
| 7) n-Pentan | |
| 8) 2,4-Dimethylpentan | |
| 9) CCl_4 | |
| 10) Essigester, 1-Hexen | |
| 11) n-Hexan | |
| 12) Benzol | |

An den unpolaren Trägern ist die Reihenfolge der Eluierung: aliphatische, hydroaromatische und Halogenkohlenwasserstoffe - olefinische, aromatische Kohlenwasserstoffe - Äther, Ester, Ketone - Alkohole, Wasser. Sie ist im wesentlichen analog der „eluotropen“ Reihe in der Säulenchromatographie (LSC) an polaren Adsorbentien. Bemerkenswert ist die große Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskräfte zwischen Äther und polaren Trägern, wie aus den Steigungen der Geraden ersichtlich ist.

In Abb. 29 - 32 sind die effektiven Retentionsvolumina

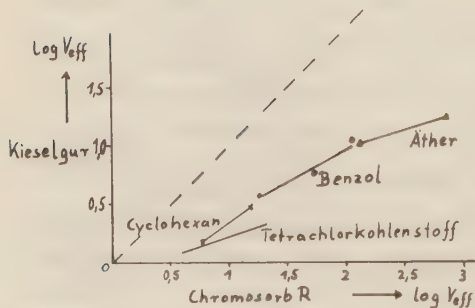


Abb. 29

für je zwei Träger gegeneinander aufgetragen. Eine Druckkorrektur war nicht notwendig, da ein Druckabfall im Bereich $\leq 0,1$ atm. vernachlässigt werden kann, wie sich leicht errechnen läßt.

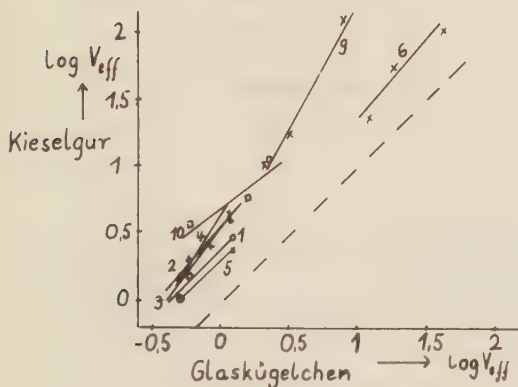


Abb. 30

- 1) Cyclohexan
- 2) 2,4-Dimethylpentan
- 3) 1-Hexen
- 4) CCl_4
- 5) n-Hexan
- 6) Methanol
- 9) Äther
- 10) Benzol

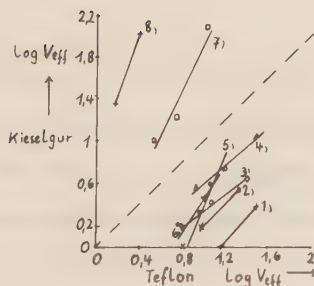


Abb. 31

- 1) n-Hexan
- 2) CCl_4
- 3) 1-Hexen
- 4) Benzol
- 5) Cyclohexan
- 6) 2,4-Dimethylpentan
- 7) Äther
- 8) Methanol

Es wurde bewußt verzichtet, statt der effektiven - pro Packungsvolumen bezogenen - die pro Gramm Träger bezogenen spezifischen Retentionsvolumina V_g einzusetzen; sie wären nur bedingt sinnvoll für unsere Vergleichszwecke bei Multiplikation mit der spezifischen Oberfläche der Träger.

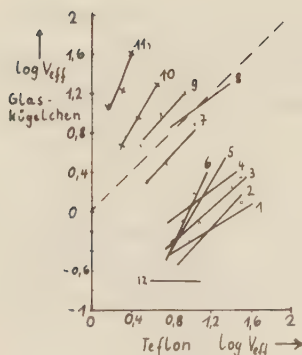


Abb. 32

- 1) n-Hexan
- 2) CCl_4
- 3) 1-Hexen
- 4) Benzol
- 5) Cyclohexan
- 6) 2,4-Dimethylpentan
- 7) Äther
- 8) Essigester
- 9) Aceton
- 10) Äthanol
- 11) Methanol

Tabelle III:

Träger	Gewicht der Träger- füllung für eine 100x0,8 cm Säule [Gramm]	spezif. +) Ober- fläche [m ² /g]	Gesamtober- fläche der Trägerfüllung einer 100x0,8 cm Säule [m ² /g]
Kieselgur	14,5	0,8	11,6
Chromsorb R	13,5	4,1	55,5
Teflon	24	1,7	40,8
Glaskügelchen	64	0,13	8,3

Aus Tabelle III sind die Gesamtoberflächen der Träger für eine 1 m-Säule ersichtlich. Die guten Werte, die Teflon aufweist, sind irreführend. Die Trennleistung von Teflonsäulen ist nicht groß, da die unregelmäßige Teilchenoberfläche (s. Abb. 14) und die elektrostatische Aufladung der Partikel keine einheitliche Säulenpackung erlauben.

Vergleicht man Abb. 29 mit Abb. 30, so findet man die größte Retention für Chromsorb R, die kleinste an Glaskügelchen; die unterbrochene Gerade zeigt die Linien gleicher

+) Gemessen am Sorptometer der Fa. Perkin Elmer.

effektiver Retentionsvolumina, bzw. gleiche Adsorption an. Man erkennt, daß an den polaren Trägern die Retention annähernd proportional zur Trägeroberfläche verläuft. An Chromosorb R (Abb. 29) ist die Adsorption größer als an Kieselgur, und hier größer als an Glaskügelchen (Abb. 30). Deutlich sichtbar ist wiederum die große Temperaturempfindlichkeit der Retention von Äther; sie übertrifft sogar diejenige von Methanol. Mit fallender Temperatur nimmt die Adsorption von Cyclohexan an Teflon ab, bzw. an den polaren Trägern zu (Abb. 31, 32); den umgekehrten Verlauf erhält man für Benzol und 1-Hexen. Tetrachlorkohlenstoff zeigt konstante Verteilung; Essigester erleidet an Glaskügelchen und Teflon nahezu gleiche Retention.

Hat man Trennsäulen gleicher Trennwirksamkeit, die als Säulenfüllungen die gleiche stationäre flüssige Phase auf verschiedenen Trägern haben, so wird man stets die Säule auswählen, deren Träger den geringsten Einfluß auf die zu trennenden Substanzen ausübt. Für die Substanzen, welche sich in Abb. 29 - 32 oberhalb der gestrichelten Linie befinden, wählt man zweckmäßig den auf der Vertikalachse aufgetragenen Träger aus, für die unterhalb der Linie befindlichen, den an der Ordinate aufgetragenen. Hat man z. B. die Auswahl zwischen Kieselgur und Teflon für Äther, so wird man sich für Teflon entscheiden, im Falle von Teflon und Glaskügelchen (Abb. 32) jedoch für letztere. Aus Abb. 25 - 28 ist zu entnehmen, wie sich die adsorptive Beeinflussung durch den Träger bei einer Temperaturänderung verhält; man kann zur

Verringerung dieses Effektes die Temperatur dementsprechend erhöhen oder erniedrigen. - Durch Vergleich der eluotropen Reihen lassen sich die spezifischen Adsorptionseigenschaften neuer Trägermaterialien testen.

Trennung niederer aliphatischer Amine.

Wie schon erwähnt wurde, kann als weiterer, den Eindruck einer Adsorption auf dem Träger erweckender Effekt, die Salzbildung auf der Oberfläche angesehen werden. Sie macht sich ebenfalls durch „tailing“ bemerkbar und spielt eine Rolle bei der Auftrennung saurer oder basischer Substanzen. Zur Absättigung restlicher saurer oder basischer Zentren auf der Trägeroberfläche empfiehlt sich für Kieselgur entweder eine saure Vorbehandlung (HCl, Fettsäuren) z.B. für die Trennung der Fettsäuren - oder eine Behandlung mit Alkali oder Soda zur Trennung von basischen Stickstoffverbindungen.

Die meisten Schwierigkeiten machen, infolge ihres ausgeprägten „tailings“, niedere aliphatische Amine. Verschiedene Autoren^{70) - 78)} imprägnierten daher ihre Kieselgurträger mit (bis zu 5 %) Alkalihydroxid. Knight⁴⁶⁾ sättigte das Trägergas (Helium) mit Wasser und n-Hexylamin, um das „tailing“ zu unterdrücken. Als flüssige stationäre Phase verwendeten James und Martin⁷⁰⁾ 5-Äthylnonanol-2, bzw. Polyäthylenoxid zusammen mit Paraffinöl auf Celite (Kieselgur).

Janak⁸⁰⁾ empfiehlt zur Trennung der Äthylamine die gemischte flüssige Phase Dinonylphthalat - Triäthanolamin im Verhältnis 3 : 1. Nahezu symmetrische Banden und Auftrennung der Methylamine erhielt Sze⁷⁸⁾ an der Mischphase 5 % Tetraäthylenpentamin (TEP) - 15 % Diglycerin auf Chromosorb W. Eine nahezu äquidistante Bandenfolge von Ammoniak und den Methylaminen erzielten Issoire und Chaput⁸¹⁾ an der Mischphase 72 % Diäthanolamin - 18 % Laurinalkohol - 10 % Natriumjodid auf Chromosorb W (Imprägnierung: 40 %). Auch andere Träger als das wegen seiner starken Tailingeffekte weniger geeignete Kieselgur fanden Verwendung. Nelson⁸²⁾ trennte höhere primäre Amine an Siliconöl auf Kochsalz, Price und Snyder⁸³⁾ ungesättigte niedere Amine an Tetrahydroxyäthyläthylendiamin auf wasserfreiem Lithiumhydroxid und Richarz⁸⁴⁾ beschreibt die Gaschromatographie niederer aliphatischer Amine an Triäthanolamin (60 %) auf Magnesiumoxid. Die Trennung der Amine an Teflon wurde ebenfalls versucht.^{85) 86)}

Wir führten für die Gasverteilungschromatographie der stark polaren Methylamine und Ammoniak als neue Träger Schreibkreide und basisches, geglühtes Aluminiumoxid ein. Beide Materialien erfordern keine alkalische Vorbehandlung.

Schreibkreide:

Die Schreibkreide⁺⁾ hat gleiche Zusammensetzung an ihren Fundorten in Frankreich, Dänemark und Ostdeutschland. Das von der Insel Rügen stammende Untersuchungsmaterial besteht aus fast reinem Calciumcarbonat.

- Die Schreibkreide bildete sich in Europa zur Zeit der Oberen Kreide durch Ablagerung kleiner Organismen, hauptsächlich Coccolithen (Panzergeißeltierchen), Foraminiferen und Bryozoen (Moostierchen). Die Skelettreste der Organismen sind die Ursache der Porosität der Kreide. Diese natürlichen Poren vermögen Flüssigkeiten aufzusaugen und erlauben den Einsatz der Kreide als porösen Träger in der GLC. - Ungeeignet ist dagegen - wie Versuche ergaben - der Quellkalk (Kalktuff), der sich durch Abscheidung in kalkhaltigen Gewässern bildet; er besitzt keine porenhaltige Oberfläche.

CaCO_3 ist wenig wasserlöslich und hat in kohlendioxidfreiem Wasser einen p_H -Wert von 9,5 bis 10; das bedeutet, daß eine alkalische Vorbehandlung zur Trennung basischer Verbindungen nicht unbedingt erforderlich ist; eine Verminderung der Oberfläche („Verkleben“ von Poren durch Alkali) und hiermit verbundene geringere Maximalbeladung mit flüssiger Phase, läßt sich so vermeiden. Die Aufbereitung der Kreide erfolgte durch vorsichtiges Zerkleinern im Mörser, **Abtrennung** feinsten Teilchen durch Aufschlännen und Sedimentieren, Trocknen und Aussieben der gewünschten Korngrößen.

+) Für die Zusendung des Materials sind wir dem geologischen Institut Greifswald zu Dank verpflichtet.

Die Packungsdichte lag für Kreide der Korngröße 0,20 - 0,32 mm bei 0,9 g/ccm. Die nach der BET-Methode im kontinuierlichen Gasstrom gemessene Oberfläche betrug 1,7 m²/g. Eine mikrofotographische Aufnahme der Trägerteilchen zeigt Abb. 33. Die Teilchengestalt ähnelt der von Chromosorb (s. Abb. 13). Die Dünnschliffaufnahme (Abb. 34) von Kreide

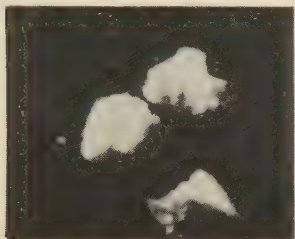


Abb. 33

Schreibkreide.

56-fache Vergrößerung,
schräges Auflicht.

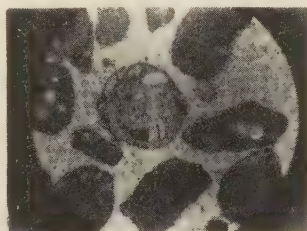


Abb. 34

Schreibkreide.

Dünnschliffaufnahme (20 µ);
56-fache Vergrößerung

läßt die Skelettreste von Mikroorganismen erkennen, z. B. von schneckenhausähnlichen Foraminiferen (Kammerlinge, Abb. 34a). Auffallend sind die großen Hohlräume. - Eine katalytische Aktivität wurde nicht gefunden (Abb. 35).

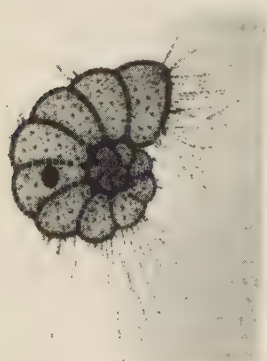


Abb. 34a

Kammerling (schematischer Längsschnitt). Schwarz: Schale, durch deren Poren die Scheinfüßchen hervortreten. Der Kern ist gut sichtbar.

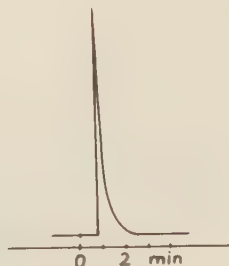


Abb. 35

1 µl Cyclohexanol
an Schreibkreide;
185° C 21 ml He/min.

Die spezifische Adsorption an Kreide ist größer als an Kieselgur, wie aus Abb. 36 zu entnehmen ist; sie ist ebenfalls ähnlich der von Chromosorb R (vgl. Abb. 29).

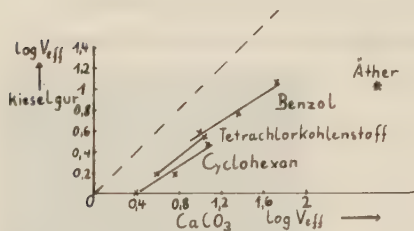


Abb. 36

Als stationäre Phase zur Amintrennung wurde Diäthanolamin $HOCH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2OH$ verwendet. Wässrige Lösungen von Ammoniak, Mono-, Di- und Trimethylamin waren die Testgemische.

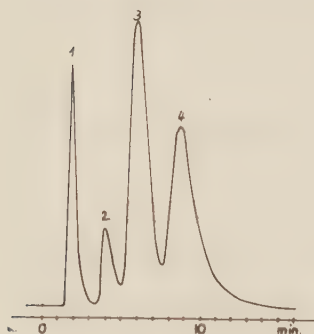


Abb. 37

20 % Diäthanolamin (DÄA) auf $CaCO_3$. Temp. 75° , Trägergasgeschw. 80 ml H_2 /min Wlf-Detektor.

- 1) Trimethylamin (TMA)
- 2) NH_3
- 3) Dimethylamin (DMA)
- 4) Monomethylamin (NMA)

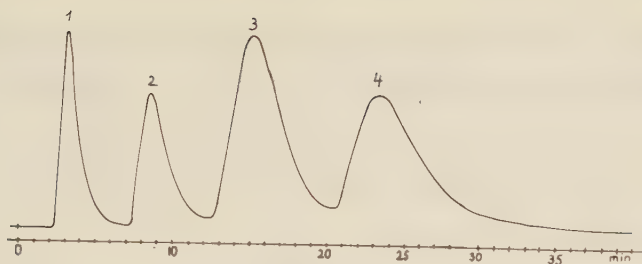


Abb. 38

20 % DÄA auf CaCO_3 , Temp. 50° , 70 ml H_2 /min,
Wlf.-Detektor, 1) TMA 2) NH_3 3) DMA 4) MMA

Abb. 37 und Abb. 38 zeigen die Auftrennung der Amine, die bei unterschiedlichen Temperaturen an einer Kreidesäule mit 20 % Diäthanolamin (DÄA) erhalten werden. Davon, daß keine irreversible Adsorption auf dem Träger eintrat, vergewisserten wir uns, indem wir das Testgemisch mehrmals hintereinander aufgaben. Es trat keine merkliche Verkürzung der einzelnen Banden ein. Ein geringes „tailing“ ist noch vorhanden, ebenso wie bei der analogen Trennung an mit KOH vorbehandeltem Kieselgur (Abb. 39).

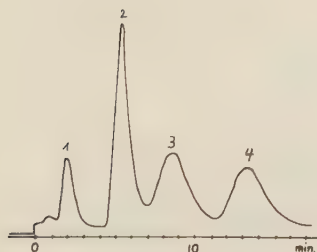


Abb. 39

30 % DÄA auf 3 % KOH/Kieselgur, Temp. 50° , 82 ml H_2 /min

- 1) TMA
- 2) NH_3
- 3) DMA
- 4) MMA

Als weitere stationäre flüssige Phase testeten wir
Triisopropanolamin $N(i\text{-PrOH})_3$:

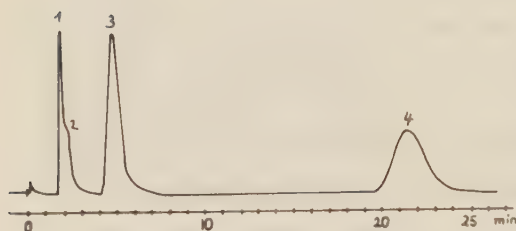
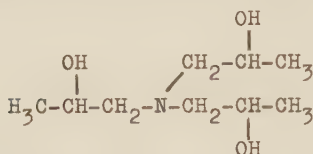


Abb. 40
30 % Triisopropanolamin
auf 3 % KOH/Kieselgur, Temp. 50° ,
1) TMA 2) NH_3
3) DMA 4) MMA

Das Ergebnis hiermit war nicht befriedigend, da wir keine Auftrennung von Ammoniak und Trimethylamin erhielten.

Aluminiumoxid:

Aktives, für chromatographische Zwecke bestimmtes Aluminiumoxid ist eine Form des kubischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, das sich bei thermischer Behandlung der gefällten Oxyhydrate bildet. Starkes Glühen bei etwa 900 bis 1000° bewirkt eine Umwandlung zum hexagonalen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Korund). Die große Oberfläche (vgl. S. 14) des aktiven Materials ist auf die große Anzahl von langen Mikroporen ($< 0,5 \mu$) zurückzuführen. Diese können in einem gewissen Grade durch thermische

Behandlung verschlossen werden. Es tritt hier eine ähnliche Oberflächensinterung ein, wie bei Silicagel (s. S. 23).

Tab. IV zeigt die Verminderung der Oberflächen für basisches und neutrales Al_2O_3 nach 10-std. Glühen bei 900°C .

Tabelle IV:

Oberflächen von basischem und neutralem Al_2O_3

	Oberfläche von Al_2O_3 , Akt. I ⁺) [m ² /g]	Oberfläche von Al_2O_3 , $900^\circ/10^h$ [m ² /g]
basisches Al_2O_3	104,5 ⁹⁾	20,3
neutrales Al_2O_3	98 ⁹⁾	20,1

Die spezifische Adsorption an geglühtem, basischen Al_2O_3 ist noch ziemlich hoch, wie aus Abb. 41 im Vergleich mit Kieselgur ersichtlich ist.

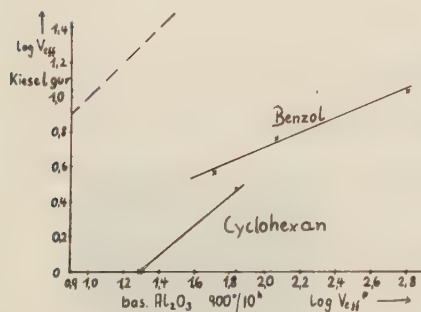


Abb. 41

+) nach Brockmann

Abb. 42, 43 zeigen die Adsorption von Kohlenwasserstoffen an aktiven und geglühten Aluminiumoxiden.

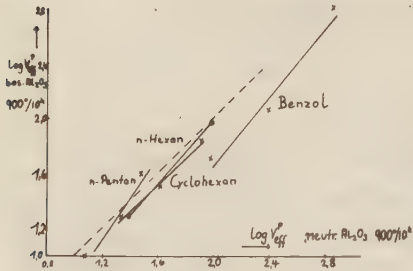


Abb. 42

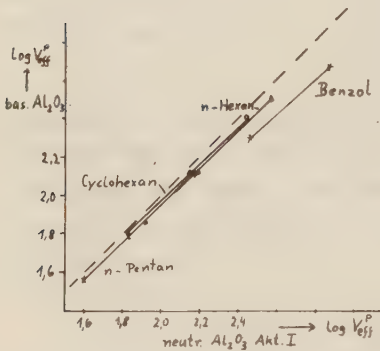


Abb. 43

In beiden Fällen bleibt das Verhältnis der Retentionswerte am basischen und neutralen Aluminiumoxid etwa gleich. Auffallend ist die Abseitsstellung von Benzol. Die Abweichung der spezifischen Adsorption von Benzol hinsichtlich Temperaturempfindlichkeit oder Abhängigkeit von der Adsorbensoberfläche ist gering (Abb. 44, 45); sie ist jedoch deutlich zwischen basischem und neutralem Al_2O_3 ; noch stärker, als bei neutralem, ist die Abweichung bei saurem Al_2O_3 (vgl. S. 14).

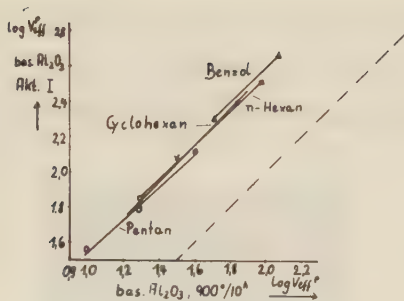


Abb. 44

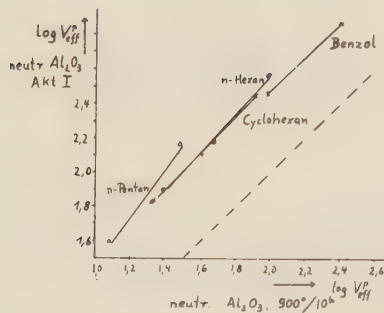


Abb. 45

Keine Unterschiede zwischen geglühtem und aktiven Al_2O_3 lassen sich auf mikroskopischen Kornaufnahmen finden (Abb. 46, 47).



Abb. 46

bas. Al_2O_3 , Akt. I
44-fache Vergrößerung

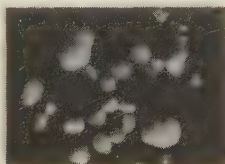


Abb. 47

bas. Al_2O_3 , $900^\circ/10^0$
44-fache Vergrößerung

Auf Dünnschliffaufnahmen (Abb. 48, 49) erkennt man eine verästelte Innenstruktur (Makroporen $> 5 \mu$). Dunkle Teilchen (Abb. 49) deuten auf eine strukturelle Veränderung beim Glühen hin.

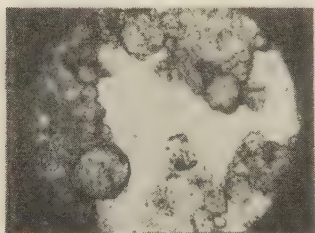


Abb. 48
bas. Al_2O_3 Akt. I,
Dünnschliffaufnahme (20μ)
56-fache Vergrößerung.

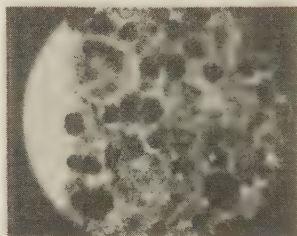


Abb. 49
bas. Al_2O_3 $900^\circ \text{C}/10^h$
Dünnschliffaufnahme (20μ),
56-fache Vergrößerung.

Das Aussieben des geglühten Materials ist, wenn möglich, zu vermeiden; die mechanische Festigkeit leidet durch die thermische Behandlung; durch Schütteln und Stoßen werden wieder neue Oberflächen geschaffen.

Die Siebanalyse für basisches, geglühtes Al_2O_3 (Tab. V) zeigte, daß die Mehrzahl der Teilchen die Korngröße $80 - 160 \mu$ (ca. 90 %) besaßen.

Tabelle V

Teilchengröße		proz. Anteil
40 μ		1 %
40 - 50 μ		2,8 %
50 - 63 μ		1,4 %
63 - 80 μ		0,7 %
80 - 100 μ		12,4 %
100 - 160 μ		77,2 %
160 - 200 μ		4,5 %

Der Glühverlust war 1,2 %; das Schüttgewicht für geglühtes, basisches Al_2O_3 beträgt 0,9 g/ccm. Die Auftrennung der Methylamine und des Ammoniaks an geglühtem, basischem Al_2O_3 , belegt mit 30 % DÄA, zeigt Abb. 50

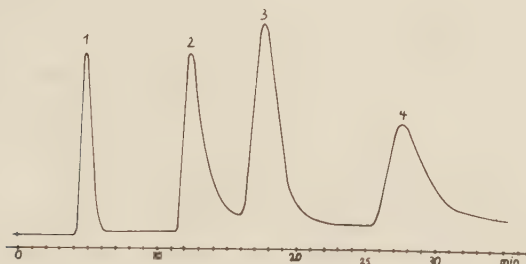


Abb. 50
30 % DÄA auf basischem Al_2O_3 , $900^\circ \text{C}/10^{\text{h}}$,
 75°C , 73 ml H_2/min . - 1) TMA 2) NH_3
3) DMA 4) MMA.

Geringere Bandenbreite, und damit größere Trennwirksamkeit der Säule, sowie vermindertes „tailing“ sind die Vorzüge von Al_2O_3 gegenüber Kreide als Träger.

Ein Zusatz von Laurinalkohol zu Diäthanolamin brachte eine Verschlechterung der Trennung (Abb. 51).

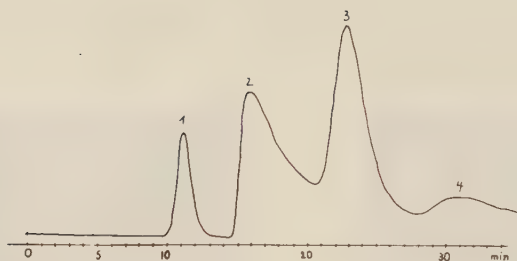


Abb. 51

25 % DÄA + 7 % Laurinalkohol auf
bas. Al_2O_3 $900^\circ/10^h$; 100°C

1) TMA

2) NH_3

3) DMA

4) MMA.

Zusammenfassung:

Die Eigenschaften aktiver GSC-Träger, sowie poröser, sogenannter „inert“ GLC-Träger, die als Säulenfüllungen in der Gaschromatographie dienen, wurden untersucht.

Bei aktiven Adsorptionsmitteln nahmen Verweilzeit der Substanzen in der Säule und Asymmetrie der Banden im Chromatogramm mit der Oberfläche zu. Ein relativ größerer Anstieg der Retention für Aromaten gegenüber Aliphaten, vom basischen zum sauren $\text{Al}_2\text{O}_3^{+1}$, wurde gefunden.

- Es wurde versucht, eine zusammenfassende Betrachtung über die Ursachen der Restadsorptionsaktivität (polarer) Träger in der Gasverteilungschromatographie, sowie im besonderen, über die Natur der aktiven Zentren zu geben. Vergleichende Betrachtungen wurden angestellt über Kieselgur, Chromosorb R, Teflon und nichtporöse Glaskügelchen. Wir bestimmten hiervon die katalytische Aktivität, die spezifische Adsorption, sowie deren Temperaturabhängigkeit gegenüber verschiedenen Substanzklassen, und die spezifische Oberfläche. Die spezifische Adsorption an polaren Trägern zeigte erwartungsgemäß eine Parallelität zur eluotropen Reihe in der Flüssig-Adsorptionschromatographie an polaren Adsorbentien. Mikroskopische Aufnahmen der Trägerteilchen, sowie Dünnschliffpräparate davon, wurden zur Veranschaulichung hergestellt.

Calciumcarbonat, in Form der porösen Schreibkreide, sowie basisches, geglühtes Aluminiumoxid erwiesen sich brauchbar als neue Trägermaterialien zur GLC-Trennung niederer

aliphatischer Amine; die Trägereigenschaften von aktiven und geblühten Aluminiumoxiden wurden verglichen.

Nichtporöse Träger.

Unter den nichtporösen Trägern haben die Glaskügelchen⁶⁾ größte Verbreitung gefunden. Infolge der Abwesenheit gefüllter Poren ist der Stoffaustauschterm C (s. S. 27) stark verkleinert. Naturgemäß ist nur eine geringe Belegung mit stationärer Phase möglich (maximal 1 %). Die Kugelform der Teilchen erlaubt eine homogene Packung; der die Wirrlage einer Säulenfüllung angegebende Faktor λ wird klein. In Tabelle VI sind die spezifischen Oberflächen einiger nichtporöser Trägermaterialien zusammengestellt.

Tabelle VI

Spezifische Oberflächen nichtporöser Träger

Glaskügelchen	0,20 - 0,25 mm	0,13	m ² /g
Glaskügelchen	0,15 - 0,22 mm	0,36 ¹⁵⁾	m ² /g
Carborund	0,15 mm	0,39 ¹⁵⁾	m ² /g
Chrom-Nickel-Stahl	0,05 mm	0,026 ¹⁵⁾	m ² /g

Die Belastbarkeit der Säulen ist gering (vgl. Abb. 52); man ist daher in der Praxis gezwungen, hochempfindliche Detektoren, wie Flammenionisationsdetektor, zur Substanzanzeige zu verwenden.

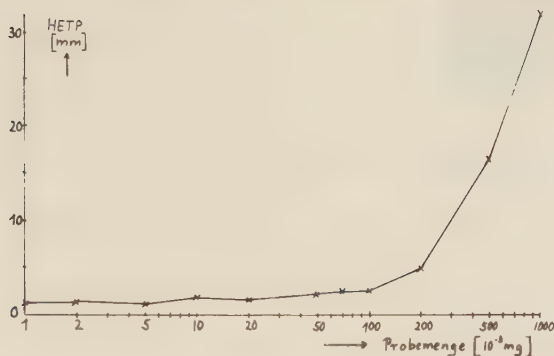


Abb. 52

Abhängigkeit der Trennstufenhöhe von der Probemenge.

Probesubstanz : m-Terphenyl (benzolische Lsg.);
16,3 ml N_2 /min., Säulentemp. $200^\circ C$, Einspritzblock-
temp. $410^\circ C$; 200 x 0,4 cm Kupfersäule, gefüllt mit 0,25 %
Siliconöl auf 0,20 - 0,25 mm Glaskügelchen; Flammen-
ionisationsdetektor.

Aus Abb. 52 entnimmt man, daß bei 0,25%iger Beladung der Glaskügelchen die maximale Substanzmenge bei etwa 100 γ und die optimale bei 5 γ liegen. Die geringe, absolute Menge an Verteilungsflüssigkeit bedingt eine kurze Verweilzeit der Substanzen in der Säule.

Giddings⁸⁷⁾ stellt theoretische Vergleiche zwischen Glaskügelchensäulen und Kapillarsäulen an. Er kommt zu dem Schluß, daß ersteren 1 % der Wirksamkeit von Kapillarsäulen eigen sei - unter der Voraussetzung gleicher Teilchen - bzw. Kapillarendurchmesser. Bei glatten Kugeln ist der HETP-bestimmende Faktor die kapillare Flüssigkeit, die sich um die Berührungspunkte ansammelt (Abb. 53).

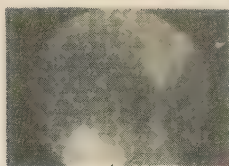


Abb. 53

Berührung zweier mit
0,25 % Siliconöl beladener
Glaskügelchen (0,2 - 0,3 mm)
(etwa 100-fache Vergrößerung).

Aus diesem Grunde wären Einkerbungen auf der Teilchenoberfläche, die nach rechnerischen Überlegungen⁸⁸⁾ $1\ \mu$ groß sein sollten, günstig. Dewar⁴⁰⁾ fand eine Oberflächenhaftung von feinkörnigem Kieselgur ($< 10\ \mu$) auf Glaskügelchen; der so kombinierte Träger zeigte nach Imprägnierung verbesserte HETP-Werte.

Der große Vorteil kurzer Retentionszeiten an niedrig beladenen Säulenfüllungen erfährt eine Einschränkung: optimale Trennungen sind nur bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten möglich (Abb. 54). Die Trennung eines Terphenylgemisches zeigt Abb. 54a.

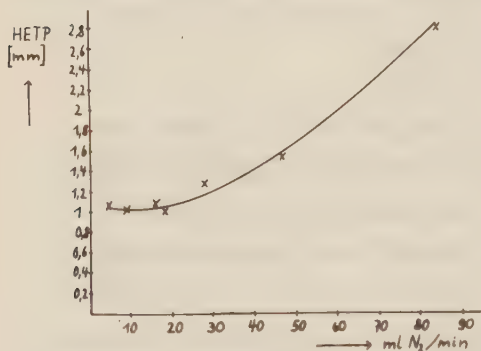


Abb. 54

0,5 μ l 1%iger m-Terphenyl-
lösung an Glaskügelchen,
belegt mit 0,25 % Silicon-
öl; 200° C, Einspritzblock-
temp. 410° C, 200 x 0,4 cm
Cu-Säule; FID.

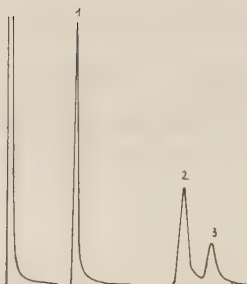


Abb. 54a

1 μ l benzolische Lösung
von ortho (1)-, meta(2)-
und para (3)-Terphenyl;
(Säule s. Abb. 54)
Trärgas: 9 ml N₂/min.

Bei porösen Trägern ist eine derart geringe Belegung und damit Verkürzung der Analysenzeit wegen zunehmender Restadsorptionsaktivität im allgemeinen nicht möglich.

Als neuen, nichtporösen Träger mit unregelmäßigerer Teilchengestalt testeten wir Quarzsand⁺⁾ . Boer⁸⁹⁾ hatte Seesand mit 20 % LiCl imprägniert und zur Auftrennung einer Zn-Cd Legierung bei 620° C verwendet. Naves^{90) 91)} schlägt Seesand und Kochsalz als stationäre Träger anstelle von Kieselsäure vor, zur Trennung unbeständiger ätherischer Öle und Mercaptane. Mit Siliconöl niedrig belegter Seesand zeigte geringe Trennwirksamkeit und starkes „tailing“ gegenüber Aromaten. Eine entschiedene Verbesserung erhielten wir, nachdem wir das Material mit gasförmigem HF im Wirbelschichtverfahren anätzten. Im Gegensatz zur wässrigen HF-Lösung, die Klarätzung ergibt, erhält man mit HF-Gas eine Mattätzung (Abb. 55, 56). In der Hauptsache geht SiF_4 weg, und es bleiben Si-F-Zentren, die nachher solvolysiert werden.

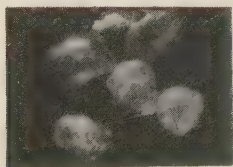


Abb. 55
unbehandelter Quarzsand,
44-fache Vergrößerung

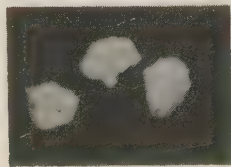


Abb. 56
mit Fluorwasserstoffgas angeätzter
Quarzsand,
44-fache Vergrößerung

Die Dünnschliffaufnahmen (Abb. 57, 58) zeigen keine weitergehenden Änderungen der Teilchenstruktur.

+) Seesand, mit HCl gewaschen, Fa. Riedel de Haën; enthält nach Angaben der Firma 0,002 % Fe.

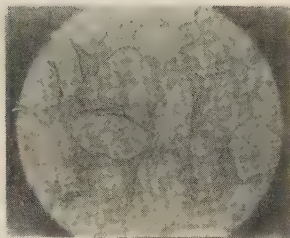


Abb. 57
Dünnschliffaufnahme von
unbehandeltem Quarzsand,
56-fache Vergrößerung.

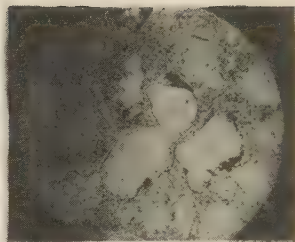


Abb. 58
Dünnschliffaufnahme von
mit gasförmigem HF
behandeltem Quarzsand,
56-fache Vergrößerung.

Die geometrisch einwandfreie Struktur der Glaskügelchen, im Vergleich dazu, zeigt besonders deutlich das Dünnschliffpräparat (Abb. 59).

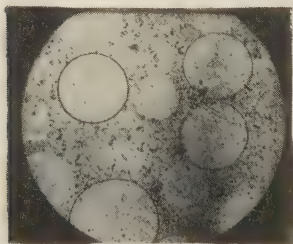


Abb. 59
Dünnschliffaufnahme von
Glaskügelchen,
56-fache Vergrößerung.

Die Verbesserung des angeätzten gegenüber unbehandeltem Quarzsand wird aus Abb. 60 ersichtlich, welche die Substanzbanden von Naphthalin zeigt.

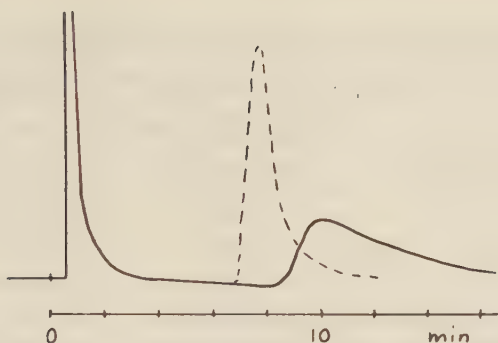


Abb. 60

50 γ Naphthalin, Säulentemp. 100° C, 200 x 0,4 cm Cu-Säule, FID.
 ————— : 0,25 % Siloconöl auf unbehandeltem Quarzsand,
 (0,20 - 0,25 mm); 24 ml N₂/min.
 - - - - - : 0,25 % Siliconöl auf HF Sand⁺) (0,20 - 0,25 mm),
 24,5 ml N₂/min.



Abb. 61

unbehand. Sand



Abb. 62

HF-Sand⁺)

1 μ l Cyclohexanol, 185° C, 100 x 0,6 cm Glassäule, 20 ml
 He/min., Wlf-Detektor.

+) Für mit gasförmigem Fluorwasserstoff angeätzten
 Quarzsand werde, der Einfachheit halber, die Abkürzung
 HF-Sand⁺ gebraucht.

HF-Sand zeigt, im Gegensatz zu unbehandeltem Quarzsand (Abb. 61, 62) keine katalytische Aktivität. Die Korngrößenverteilung des kommerziell erhältlichen Produktes ist aus Tabelle VII ersichtlich.

Tabelle VII

Siebanalyse von Seesand

< 100 μ		1 %
100 - 160 μ		26,2 %
160 - 200 μ		44,5 %
200 - 250 μ		21,2 %
250 - 315 μ		5,6 %
> 315 μ		1,9 %

Die Siebfraction 200 - 250 μ wurde im Stickstoff-Fluorwasserstoffstrom angeätzt, mit Stickstoff HF-frei geblasen, mit wasserfreiem Äther gewaschen und über Nacht im Stickstoffstrom bei 150° C getrocknet. Die Siebanalyse des erhaltenen HF-Sands ist in Tabelle VIII aufgeführt.

Tabelle VIII

Siebanalyse von HF-Sand

< 100 μ		0,6 %
100 - 160 μ		4,7 %
160 - 200 μ		15 %
200 - 250 μ		62 %
250 - 315 μ		7,7 %
> 315 μ		0,3 %

Die Packungsdichten für unbehandelten und HF-Sand unterschiedlicher Korngrößen sind aus Tabelle IX zu entnehmen.

Tabelle IX

Packungsdichten für Sand.

unbeh. Sand	200 - 250 μ	166 g / 100 ccm
HF-Sand	100 - 160 μ	150 g / 100 ccm
HF-Sand	160 - 200 μ	152 g / 100 ccm
HF-Sand	200 - 250 μ	154 g / 100 ccm
HF-Sand	250 - 315 μ	140 g / 100 ccm

Folgende spezifische Oberflächen wurden nach der BET-Methode

gemessen: unbeh.Sand, 200 - 250 μ 0,48 m²/g
 HF-Sand, 200 - 250 μ 0,13 m²/g

Wie kann man sich die Verkleinerung der Oberfläche für HF-Sand erklären?

Die bei gewöhnlichem Quarzsand noch vorhandenen Ecken, Kanten und Schneiden werden durch HF abgerundet. Die Benetzbarkeit ist größer als bei Glaskügelchen, da die Oberfläche des HF-Sandes mit Korrosionsnarben, ähnlich wie bei einer Mattscheibe, bedeckt ist.

Die Veränderung, die der Quarzsand durch die HF-Behandlung erlitten hat, wird deutlich aus dem Vergleich der spezifischen Adsorption im Verhältnis zu Kieselgur (Abb. 63, 64).

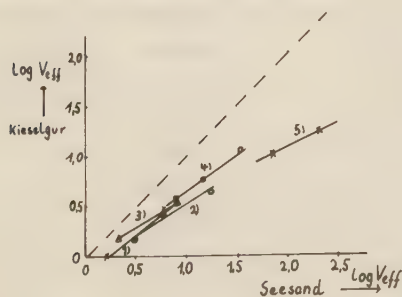


Abb. 63

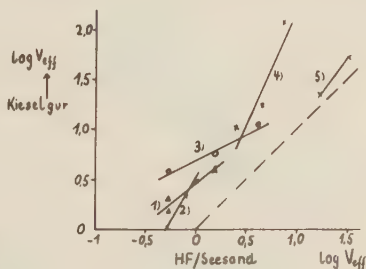


Abb. 64

1) Quelehexan 2) 1-Hexen

1) 2,4-Dimethylpenten

Die spezifische Adsorption nimmt vom HF-Sand über Kieselgur zu unbehandeltem Sand zu; dies erkennt man auch aus Abb. 65.

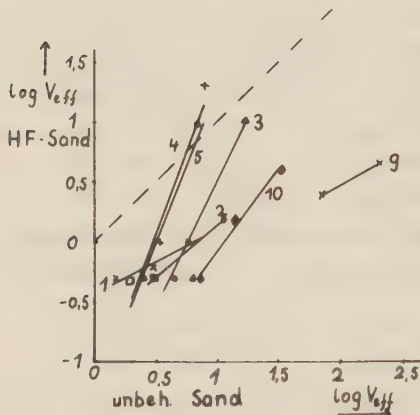


Abb. 65

- 1) Cyclohexan
- 2) 2,4-Dimethylpentan
- 3) 1-Hexen 4) CCl_4
- 5) n-Hexan
- 9) Äther 10) Benzol

Große Ähnlichkeit weist HF-Sand mit Glaskügelchen auf; abweichendes Verhalten zeigt Tetrachlorkohlenstoff, dessen Adsorption an HF-Sand mit fallender Temperatur relativ zu Glaskügelchen stark zunimmt (Abb. 66).

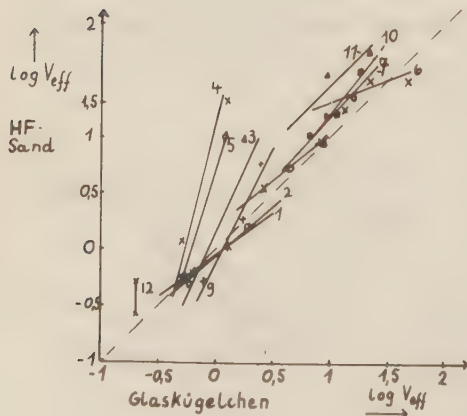


Abb. 66

- 1) Cyclohexan
- 2) 2,4-Dimethylpentan
- 3) 1-Hexen 4) CCl_4
- 5) n-Hexan 6) Methanol
- 7) Aceton 8) Äther
- 9) Benzol
- 10) Essigester
- 11) Äthanol
- 12) n-Pentan

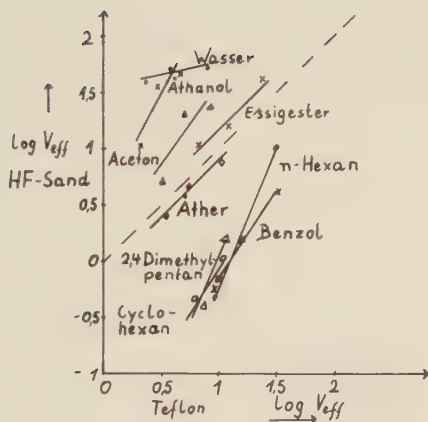


Abb. 67

Beim Vergleich mit Teflon (Abb. 67) zeigt HF-Sand größere Adsorption für polare Verbindungen; Teflon hält die unpolaren Kohlenwasserstoffe stärker zurück. Essigester und Äther liegen etwa in der Mitte.

Die van Deemtergleichung (s. S. 27) $H = f(u)$ stellt die Gleichung einer Hyperbel dar. Es existiert für jede Gasverteilungssäule eine optimale Trägergasgeschwindigkeit, bei der die Trennstufenhöhe HETP ein Minimum durchläuft. In Abb. 69 liegt u_{opt} z. B. bei 7,5 ml N_2 /min. Die allgemein niedrigeren optimalen Gasgeschwindigkeiten stellen einen Nachteil der nichtporösen gegenüber den porösen Trägern dar. - Manchmal gibt man, um den Säulendurchmesser zu eliminieren, die lineare Gasgeschwindigkeit cm/sec an. In Abb. 68 - 73 sind die H/u -Kurven für mit Siliconöl belegten HF-Sand, sowie je ein Chromatogramm von m-Terphenyl, an der entsprechenden Säule, dargestellt.

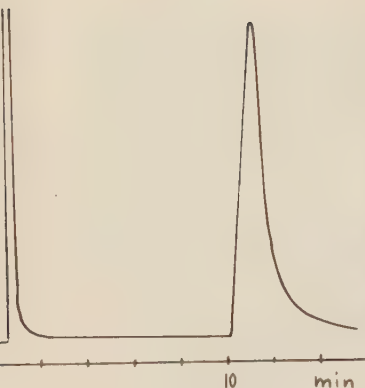


Abb. 68

16,5 ml N₂/min

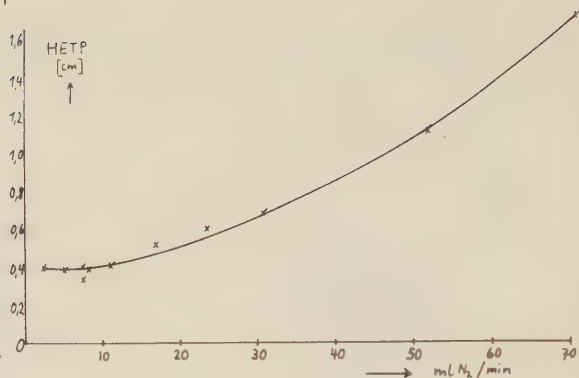


Abb. 69

50 γ m-Terphenyl (benzol. Lösung) an
0,25 % Siliconöl/HF-Sand (0,20 - 0,25 mm);
200° C, Einspritzblocktemp. 410° C,
200 x 0,4 cm Cu-Säule, FID

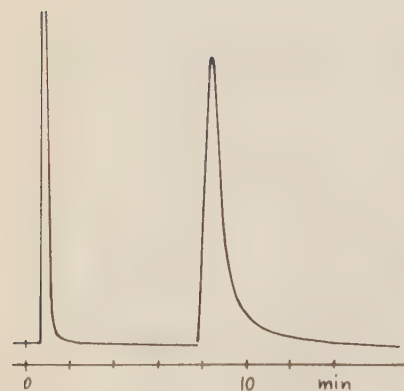


Abb. 70

14,9 ml N₂/min

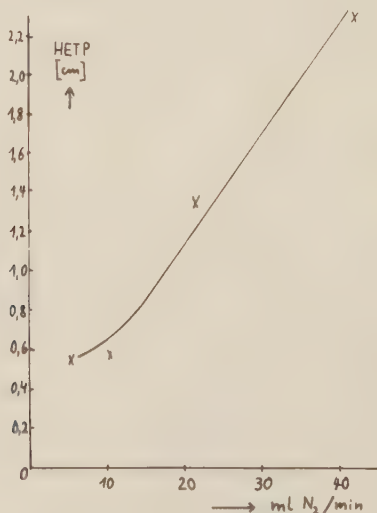


Abb. 71

0,25 % Siloconöl/HF-Sand (0,16 - 0,20 mm)
(gleiche Bedingungen wie Abb. 69)

Höhere Imprägnierung mit stationärer Phase erhöht die Verweilzeit der Substanzen in der Säule (Abb. 72, 73). Zusammenklumpen der Trägerteilchen tritt ab 2 % Trennflüssigkeit ein.



Abb. 72
39 ml N_2 /min

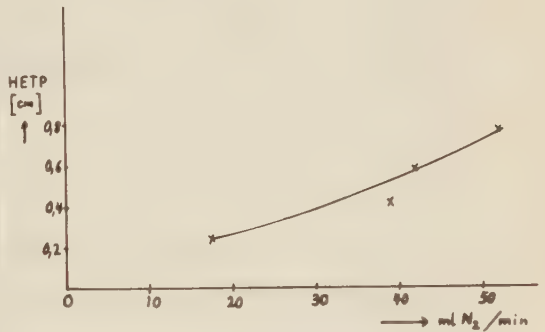


Abb. 73

0,50 % Siliconöl/HF-Sand (0,16 - 0,20 mm)
(gleiche Bedingungen wie Abb. 69)

In Tabelle X sind die gemessenen Retentionsvolumina von m-Terphenyl an HF-Sand, Glaskügelchen und Kieselgur, dessen untere Beladungsgrenze bei etwa 4 % flüssiger Phase liegt, zusammengestellt.

Obwohl der Siedepunkt von m-Terphenyl bei $363^{\circ}C$ liegt, kann bei $200^{\circ}C$ chromatographiert werden; man muß nur für eine rasche Verdampfung Sorge tragen. Zu diesem

Zweck wurde der Einspritzblock stets auf 410°C geheizt.

Gibt man kleine Probemengen auf, so wird die Sättigungskon-

Tabelle X

Retentionsvolumina (ml) an m-Terphenyl bei 200°C		
50 γ m-T. an 0,25 % Siliconöl/HF-Sand (0,16 - 0,20)	139 ml	
50 γ m-T. an 0,25 % " /HF-Sand (0,20 - 0,25)	177 ml	
50 γ m-T. an 0,50 % " /HF-Sand (0,16 - 0,20)	496 ml	
5 γ m-T. an 0,25 % " /Glasküg. (0,20 - 0,25)	101 ml	
50 γ m-T. an 4,3 % " /Kieselg. (0,20 - 0,30)	353 ml	

zentration nicht überschritten und eine Kondensation auf der Säule vermieden.

Folgende Trennstufenzahlen erhielten wir an der 2 m-Säule 0,25 % Siliconöl/HF-Sand (0,20 - 0,25 mm) bei 200°C und 16,5 ml N_2/min :

Acenaphthen	(Kp. 275°C)	n = 366
m-Terphenyl	(Kp. 363°C)	n = 524
o-Terphenyl	(Kp. 310°C)	n = 372
p-Terphenyl	(subl. 427°C)	n = 480

Die aufgegebene Substanzprobe betrug jeweils 50 γ . Die Trennleistung nahm zu mit steigendem Siedepunkt.

Zur Reduzierung des „tailing“ gaben wir Benzochinolin und Hexamethyldisilazan in situ auf. 36 μl 30%ige benzolische Lösung von Benzochinolin, in Mengen zu 6 μl kurz hintereinander aufgegeben, brachten bei 100°C einen Anstieg der theoretischen Bodenzahl für

Äthylmethylketon	von 255 auf 280
Naphthalin	von 280 auf 376
Undecan	von 132 auf 280
p-Xylol	von 148 auf 224

20 μ l Hexamethyldisilazan (Kp. 128° C) wurden in Portionen zu 2 μ l auf die 100° heiße Säule eingespritzt. Die theoretische Bodenzahl an der Säule 0,25 % Siliconöl/HF-Sand (0,20 - 0,25 mm) für 50 γ m-Terphenyl bei 200° C nahm zu:

bei 7,5 ml N₂/min von 478 auf 644

bei 16,3 ml N₂/min von 524 auf 936.

Die durch diese Behandlung an die Trägeroberfläche chemisch gebundenen Trimethylsilylreste sind bis 350° C beständig.⁶⁰⁾

Zusammenfassung.

Die Eignung von Quarzsand als nichtporöses Trägermaterial für die Gasverteilungschromatographie wurde untersucht. Günstige Eigenschaften zeigten mit gasförmiger Flußsäure angeätzte Proben; im Gegensatz zu normalem Quarzsand wurde nur geringes „tailing“ und keine katalytische Aktivität gefunden. Angeätzter Sand zeigt ähnliche Trenneigenschaften und spezifische Adsorption wie Glaskügelchen.

Gaschromatographiegeräte.

Für die meisten Versuche wurde der Gerätetyp mit Wärmeleitfähigkeitszelle, Modell 116, der Fa. Perkin Elmer verwendet; sowohl Hitzdraht-(220 mA) als auch Thermistordetektor (8 V) fanden Verwendung. Da zwischen beiden nur geringe Unterschiede bestehen, die keinen Einfluß auf die Meßergebnisse hatten, beschränkten wir uns auf den Hinweis „Wärmeleitfähigkeitsdetektor“. Der Thermostatenraum war heizbar bis 220° C.

Für die niedrigbeladenen Träger, wie Sand und Glaskügelchen, verwendeten wir den Kompakt-Gaschromatographen der Fa. Research Specialties & Co. mit eingebautem Flammenionisationsdetektor und separater Einspritzblockheizung. Sowohl Thermostat als auch Einspritzblock waren bis 500° C heizbar.

Als Registriergeräte hatten wir 2,5 bzw. 5 mV-Schreiber der Fa. Hartmann & Braun mit 1 sec. Vollausschlag. Der Papieranschub betrug im allgemeinen 1 cm/min.

Die Substanzaufgabe erfolgte mittels 10 µl Hamilton Glasspritze mit Chaney-Adapter zur reproduzierbaren Dosierung.

Tränergase:

Als Tränergase verwendeten wir Helium⁺⁾ beim Arbeiten mit Wärmeleitfähigkeitszelle und Stickstoff⁺⁾ für den Einsatz des FID.

+) Nachgereinigte Gase der Fa. Linde.

Der Sauerstoffgehalt der schon nachgereinigten Gase wurde noch zusätzlich durch Überleiten über auf 100° erhitzten BTS-Katalysator (Cu) der Fa. BASF herabgedrückt. Um den Rauschpegel des FID niedrig zu halten, wurden als Flammengase nachgereinigter Wasserstoff und synthetische Luft verwendet. Die Trägergasgeschwindigkeiten wurden mit Seifenblasenströmungsmessern bestimmt.

Die Trennsäulen:

Die spezifische Adsorption und die katalytische Aktivität wurden an 1 m langen, U-förmigen Glassäulen mit einem Innendurchmesser von 6 mm gemessen; die Aminversuche wurden an 2 m-Säulen (2 derartig hintereinandergeschalteten Glassäulen) durchgeführt.

Für die Messungen an Sand setzten wir 2 m lange, spiralgeliebene weiche Kupferrohre mit einem Innendurchmesser von 4 mm ein. Die Reinigung erfolgte durch Spülen mit folgenden Lösungsmitteln: Benzol - Aceton - Wasser - Methanol; bei Arbeiten mit aktiven Trägern (Al_2O_3) wurde noch mit Stickstoff gespült.

Das Füllen der Trennsäulen erfolgte mittels aufgesetztem Glastrichter, 10-minütiges Einvibrieren mit einem elektrischen Vibrator und durch wiederholtes Klopfen an der Säulenwand. Je feiner das Trägermaterial ist, umso schwerer ist eine homogene Packung zu erzielen. Verschlössen wurden die Säulen mit Glaswollepfropfen.

Das Imprägnieren erfolgte durch Auflösen der flüssigen Phase in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel, Vermischen mit dem Trägermaterial und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer.

Mikrofotographische Aufnahmen:

Sie wurden angefertigt mit dem Gerät Mikrophot. Bei Schrägbeleuchtung wurde eine Belichtungszeit von 20 sec., bei Durchlicht für Dünnschliffe von 3 sec. gewählt.

Messung der spezifischen Oberflächen:

Sie wurde durchgeführt mit dem Sorptometer der Fa. Perkin Elmer. Dieses arbeitet nach dem dynamischen Meßprinzip; das Gasgemisch Helium + Stickstoff wird über die Probe, welche in flüssigen Stickstoff eintaucht, geleitet. Die Änderung der Gasgemischzusammensetzung infolge Adsorption des Stickstoffs an der Trägeroberfläche wird kontinuierlich in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor angezeigt.

Die spezifische Oberfläche wurde nach folgender Beziehung ermittelt:

$$S_s = \frac{(p_o - p) \cdot V_{cal} \cdot 0,3595 \cdot p_T \cdot S_o \cdot A_{des}}{p_o \cdot A_{cal} \cdot T_R \cdot w}$$

p_T = Luftdruck

p_o = Dampfdruck des flüssigen N_2

$$p = \frac{F_{N_2}}{F_{N_2} + F_{He}} p_T$$

F_{He}, F_{N_2} = Trägergasgeschwindigkeit für He bzw. N_2

V_{cal} = Volumen des Stickstoff-Eichröhrchens

S_o = Flächenbedarf von Stickstoff, abhängig von p_o

A_{des} = Fläche auf dem Chromatogramm für die Desorption von Stickstoff

A_{cal} = Fläche auf dem Chromatogramm
für den Stickstoff des
Calibrierröhrchens.

T_R = Temperatur in $^{\circ}K$

w = eingewogene Probemenge.

Folgende spezifischen Oberflächen wurden bestimmt:

	gemessen:	aus Lit. entnommen:
Kieselgur Merck	0,8 m ² /g	-
Celite	-	0,45 m ² /g ⁸⁵⁾
Chromosorb W	-	1,2 ⁸⁵⁾
Chromosorb R	4,05	4,8 ⁸⁵⁾
Sterchamol	10,5	9,7 ⁹²⁾
Teflon ⁺)	1,7	1,48 ¹⁴⁾
Hostaflon ⁺)	1,3	-
Seesand	0,48	-
HF-Sand	0,13	-
Glaskügelchen	0,13	0,36 ¹⁵⁾
Schreibkreide	1,7	-
bas. Al ₂ O ₃ , Akt. I	-	104,5 ⁹⁾
bas. Al ₂ O ₃ , 900 ^o /10 h	20,3	-
neutr. Al ₂ O ₃ , Akt. I	-	98 ⁹⁾
neutr. Al ₂ O ₃ , 900 ^o /10 h	20,1	-

Aufarbeitung der Kreide:

Das Material wurde zunächst mit dem Hammer grob zerkleinert. Bei weiterem Zerkleinern soll die Bildung von feinkörnigem Material (<50 μ) vermieden werden. Als zweckmäßig erwies sich kurzzeitiges Mahlen (30 sec) einer 100 g-Probe in einer Kugelmühle (Inhalt ca. 300 ccm) mit ca. 30 Porzellankugeln ($r = 0,75$ cm). Staubfeines Material wurde durch Aufschlämmen abgetrennt. Man gibt 100 g in ein 1 l Becherglas, das mit Wasser gefüllt ist, und dekantiert nach

1 min; dies muß fünfmal wiederholt werden. Ein großer Teil des für das Aussieben lästigen feinkörnigen Materials kann so entfernt werden. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Methanol wird bei 250°C getrocknet und die Fraktion 0,20 - 0,315 mm zur Weiterverarbeitung ausgesiebt.

Anätzen von Quarzsand:

Abb. 74 zeigt die Apparatur zum Anätzen von Quarzsand mit Flußsäuregas im Wirbelschichtverfahren.

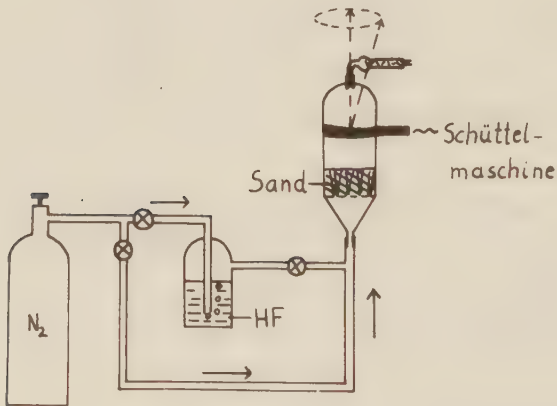


Abb. 74

Verbindungsschläuche und Behälter sind aus Kunststoff. Die Gasstrom-Feinregulierung erfolgt durch Quetschhähne. Das Anätzen des Sandes geschieht in einer 1 l Kunststoff-Spritzflasche, deren Boden siebartig durchlöchert wurde;

am Boden ist ein Kunststofftrichter als Übergangsstück zur Schlauchleitung angeklebt.

Die Durchwirbelung wird durch eine Schüttelmaschine unterstützt, auf welcher der Sandbehälter montiert ist. Die wasserfreie Flußsäure befindet sich im anderen Kunststoffbehälter; beim Durchblasen von Stickstoff wird die niedrigsiedende HF leicht mitgenommen.

Je 400 g Seesand wurden 2 Stunden im Wirbelbett einem kräftigen N_2 /HF-Strom ausgesetzt. Anschließend wurde mit reinem Stickstoff einige Stunden trocken geblasen. Der HF-Sand wird mit absoluten Äther gewaschen und 24 Stunden bei $150^\circ C$, bei angeschalteter Wasserstrahlpumpe, getrocknet. Korngrößenverteilung des erhaltenen HF-Sandes s. Tab. VIII S. 58.

Literaturverzeichnis.

- 1) Keulemans A.J.M., Gaschromatographie, Verlag Chemie,
Weinheim 1959.
- 2) Schuftan P., Gasanalyse in der Technik, Leipzig 1931
- 3) Hesse G., H. Eilbracht und F. Reicheneder,
Liebigs Ann. Chem. 546 (1941) 251
- 4) Hesse G., B. Tschachotin, Naturwiss. 30 (1942) 387
- 5) James A.T., A.J.P. Martin, Biochem. J. 50 (1952) 679
- 6) Littlewood A.B., Gas Chromatography 1958, ed. by
D.H. Desty, Butterworths Sci. Publ., London
- 7) Kaiser R., Chromatographie in der Gasphase I, Bibliogr.
Institut Mannheim, 1960
- 8) Eucken A., Die Naturwiss. 34, (1947) 374
- 9) Engelbrecht B., Diss. Erlangen 1964, S. 31
- 10) Hishta C., R.F. Reschke, Anal. Chem. 32 (1960) 880
- 11) Cremer E., H.F. Huber, Gas Chromatography 1962 ed. by
N. Brenner, Acad. Press New York, S. 175
- 12) Kiselev A.V., The Structure and Properties of Porous
Materials, Butterworths London 1958 S. 212
- 13) Keulemans A.J.M., Analyt. chim. Acta 13 (1955) 357
- 14) Janak J., R. Staszewski, Coll. Czech. Chem. Comm. 27
(1962) 531
- 15) Sawyer D.T., J.K. Barr, Anal. Chem. 34, (1962) 1518
- 16) Kirkland J.J., Anal. Chem. 35 (1963) 2003
- 17) Sjøltloft P., Acta Chem. Scand. 10 (1956) 1673
- 18) Cropper F. R., I. Symposium on Gas Chromatography 1956,
ed. by D.H. Desty, London, S. 316
- 19) Cassidy H.G., Technique of Organic Chemistry, Vol V ,
S. 6, Interscience New York 1951

- 20) Filimonov V.N., Hydrogen Bonding, Pergamon Press,
New York 1959, S. 545
- 21) Magnus A., Z. anorg. Chemie 179 (1929) 215
- 22) Mc Gavack J., J.Amer. Chem.Soc. 42 (1920) 946
- 23) Shapiro J., J.M.Kolthoff, Am.Chem.Soc. 72 (1950) 776
- 24) James A.T., Methods of Biochemical Analysis, Vol.8
Interscience New York 1960 S.38
- 25) Farquhar J.W., Nutr. Rev. 17, (1959) No.8 Supl.S.1
- 26) Golding W.E., Chem. and Ind. (London) 1960, 1476
- 27) Mortimer J., Nature 197 (1963) 789
- 28) White D., Gas Chromatography 1958, Amsterdam ed. by
D.H.Desty, Butterworth London 1958, S.119
- 29) Scholz R.G., W.W.Brandt, Gas Chromatography 1962,
ed. by N.Brenner, Acad. Press N.Y. S.7
- 30) Urone P., R.L.Pecsok, Anal.Chem. 35 (1963) 837
- 31) Berger C., Chem. Weekblad 38 (1941) 42
- 32) Deuel H., Helv. Chim. Acta 42 (1959) 1160
- 33) Ebert K.H., Monatshefte für Chemie 88 (1957) 275
- 34) Kwantes A., Rijnders G.W.A., Gas Chromatography 1958,
ed. by D.H.Desty, Butterworth London, S.125
- 35) Horning E.G., Chem. and Ind. (London) 1959, 751
- 36) Hornstein J., Anal. Chem. 33 (1961) 363
- 37) Kiselev A.V., Gas-Chromatographie, 1961, Abhandlungen der
deutschen Akademie der Wissenschaften S.207
- 38) Bohemen J., R.H. Perrett, J.H. Purnell, J. Chem. Soc.
1960, 2444
- 39) Atkinson A., Nature 199 (1963) 482
- 40) Dewar R.A., J. Chromat. 11 (1963) 295
- 41) Perrett P.H., J.H. Purnell, J.Chromat. 7 (1962) 455

- 42) Sosman R.B., The Properties of Silica, Chemical Catalogue Com. Inc. New York 1927, S.234
- 43) Ashley J.W., Anal. Chem. 34 (1962) 1537
- 44) Guillemin C.L., Anal. Chim. Acta 27, (1962) 213
- 45) Dal Nogare S., R.S.Juvet, Gas-liquid-chromatography, Interscience Publ. New York 1962
- 46) Knight H.S., Anal.Chem. 30 (1958) 2030
- 47) Bayer E., Angew. Chemie 69 (1957) 732
- 48) Bayer E., Angew. Chemie 71 (1959) 299
- 49) Harva O., Suomen Kem. 32 B (1957) 7
- 50) Averill W., Gas Chromatography 1962, ed. by N.Brenner, Acad. Press N.Y. S.1
- 51) Johns T., Gas Chromatography 1958, ed. by V.J.Coates, H.H.Noebels, Acad. Press N.Y. S.31
- 52) Dörrscheidt W., Dissertation Innsbruck 1961
- 53) Killmann E., Makromolek. Chemie 57 (1962) 213
- 54) Vilkas M., Bull.soc.chim. France 1960 (422)
- 55) Cieplinski R., Anal. Chem. 35 (1963) 257
- 56) Van den Heuvel, W.J.A., Anal.Chem. 35 (1963) 1745
- 57) Ormerod E.C., R.P.W. Scott J.Chromat. 2 (1959) 65
- 58) Liberti A., Diskussionsbeitrag, Gas Chromatography 1958, ed. by D.H.Desty, Butterworth London S.214
- 59) Tannenberger, Diskussionsbeitrag Gas-Chromatographie 1961, Abhandl. der dt. Akademie der Wiss. S.381
- 60) Kiselev A.V. Gas-Chromatographie 1961, Abhandl. der dt. Akademie der Wissenschaften, Schkoppau.
- 61) Huber J.F.K., Annual meeting of the Gas chromatography discussion group, London 1963
- 62) Baker W.J., E.H. Lee, R.F.Wall, Gas Chromatography 1961, ed. H. J. Noebels Acad. Press New York S. 21

- 64) Leibnitz E., M.Schröter, Gas-Chromatographie 1961,
Abhandl. der dt. Akad. der Wissenschaften S.199
- 65) Van Deemter J.J., F.J.Zuiderweg, A.Klinkenberg,
Chem. Eng. Sci. 5 (1956) 271
- 66) Lukas V., Herout V., J.Chromat. 3 (1960) 303
- 67) May & Baker Ltd., Materials for Gas Chromatography,
Dagenham, England 1958
- 68) Bens E.M., Anal.Chem. 33 (1961) 178
- 69) Ambrose D., A.J.M. Keulemans, J.H.Purnell
Anal.Chem. 30 (1958) 1582
- 70) James A.T., A.J.P. Martin Biochem. J. 52 (1952) 238, 242
- 71) Decora A.W., Gas Chromatography 1961, ed.by H.J.Noebels
Acad. Press New York S.33
- 72) Riley E.W., GLC-Analysis of Amine Mixtures, 6th Detroit
Anachem. Conf. Michgan Oct. 1958
- 73) Smith E.D., Anal.Chem. 33 (1961) 1161
- 74) Serpinet J., Journées Internationales de Séparation
Immédiate et de Chromatographie, Juni 1961,
G.A.M.S. Paris S.307
- 75) Amell A.R. Anal.Chem. 33 (1961) 1805
- 76) Hughes R.B., J. Sci. Food Agric. 10 (1959) 431
- 77) Honegger C.G., Nature 184 (1959) 551
- 78) Sze Y.L., Anal.Chem. 35 (1963) 240
- 79) Burks R.E., J.Agr. Food Chem. 7 (1959) 778
- 80) Janak J., J.Novak, Coll.Czech.Comm. 27 (1962) 2541
- 81) Issoire J., L.Chaput, Chimie analytique 43 (1961) 313
- 82) Nelson J. Chem. and Ind. (London) 1960, 663
- 83) Price Ch.C., W.H.Snyder, Tetrahedr. Letters, 1962, 69
- 84) Richarz W. Helv. Chim. Acta 42 (1959) 2212
- 85) Landault C., G. Guiochon, J. Chromat. 13 (1964) 327

86) Fisher Sci. Co, Pittsburg Pa., Technical Data

Bulletin, No. 152, May 1961

87) Giddings G.C., Anal. Chem. 33 (1961) 963

88) Giddings G.C., Anal. Chem. 34 (1962) 458

89) De Boer, Nature 185 (1960) 915

90) Naves Y.R., J. Soc. Cosm. Chemists 9 (1958) 101

91) Naves Y.R., Am. Perfumer Aromat. 71 (1958) 38

92) Kubinova M., Chem. Listy 53 (1959) 850

Lebenslauf.

Am 27. September 1934 wurde ich als Sohn des Studienprofessors Otto Michael Vitzthum und seiner Ehefrau Maria, geb. Link, in Nürnberg geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Nürnberg von 1941 bis 1944 trat ich in die Oberrealschule in Fürth ein, wo ich 1952 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1952/53 begann ich das Chemiestudium an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich am 10. Februar 1956 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 12. Dezember 1958 das mündliche Diplomexamen ab. Meine Diplomarbeit führte ich bei Herrn Privatdozent Dr. H. Schildknecht durch. Die Dissertation fertigte ich bei Herrn Professor Dr. G. Hesse an.

Fotodruck

- Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 -
